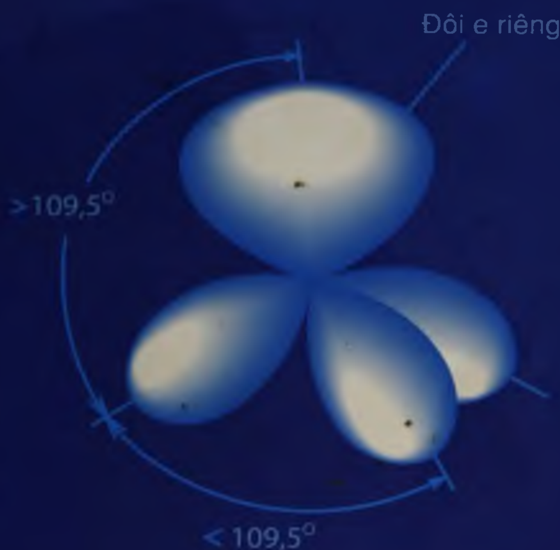
BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO
DỰ ÁN ĐÀO TẠO GIÁO VIÊN THCS
LOAN No 1718 - VIE (SF)

TRẦN THÀNH HUẾ

HOÁ HỌC ĐẠI CƯƠNG 1
CẤU TẠO CHẤT





NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

PGS.TS TRẦN THÀNH HUẾ

HÓA HỌC ĐẠI CƯƠNG 1

CẤU TẠO CHẤT

(tái bản lần thứ nhất)

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỤC LỤC

LỜI MỞ ĐẦU

Cùng với đặc trưng vốn có là khoa học thực nghiệm, hoá học ngày nay còn là một khoa học có cơ sở lí thuyết vững chắc.

Giáo trình này cung cấp ở mức độ đại cương những kiến thức cơ sở lí thuyết cấu tạo vật chất. Những kiến thức này vừa là cơ sở cho sinh viên học tập tốt các bộ môn hoá học khác, vừa làm cơ sở giúp làm tốt công tác giảng dạy và tiếp tục học tập sau khi ra trường. Khi học thêm để được cấp bằng Cử nhân khoa học hoá học, người học không phải học lại giáo trình Hoá học đại cương phần Cấu tạo chất ở bậc đại học.

Phần cơ sở mở đầu gồm các chương I, II, III.

Phần cấu tạo nguyên tử và một số vấn đề liên quan được đề cập trong các chương IV, V, VI, VII.

Từ chương VIII đến chương XI là các vấn đề về liên kết hoá học và cấu tạo phân tử.

Chương XII dành để khảo sát về hoá học tinh thể.

Theo quy ước thông thường, phần chữ nghiêng là nội dung trọng tâm, phần chữ nhỏ là nội dung khi cần có thể tham khảo thêm. Các ví dụ giúp làm sáng tỏ thêm nội dung kiến thức vừa đề cập. Bài tập áp dụng giúp cho việc vận dụng ngay nội dung các vấn đề vừa được khảo sát. Cuối mỗi chương đều có bài tập. Những bài tập có dấu sao (*) đòi hỏi mức độ cao hơn của việc áp dụng kiến thức. Các bài tập này đều có gợi ý cách làm và đáp số.

Môn Hoá học đại cương 1' của hệ Cao đẳng Sư phạm có thời gian dành cho môn Hoá học dưới 50% tổng thời gian đào tạo, cũng được dạy và học theo giáo trình này ; các phần được sử dụng đó theo quy định của chương trình môn học.

Nội dung giáo trình được trình bày với sự quan tâm đúng mức cơ sở thực nghiệm, lí thuyết. Phương pháp học tập, nghiên cứu cũng được chú trọng thích đáng trong việc trình bày nội dung của giáo trình.

*Nội dung giáo trình này dựa chủ yếu vào sách "**Hoá học đại cương. Tập I – CẤU TẠO CHẤT**" của tác giả do Nhà xuất bản Giáo dục ấn hành năm 2000, tái bản năm 2001 ; có bổ sung, sửa chữa.*

Tài liệu này đã được Hội đồng thẩm định sách của Bộ Giáo dục và Đào tạo duyệt, cho phép dùng làm sách giáo khoa trong các trường cao đẳng sư phạm, làm tài liệu tham khảo cho sinh viên Đại học Sư phạm, các thày cô giảng dạy môn Hoá học.

Chúng tôi trân trọng cảm ơn độc giả về sự đóng góp ý cho nội dung, hình thức và các vấn đề khác để cho sách ngày càng hoàn thiện hơn.

TÁC GIẢ

Chương I

CÁC KHÁI NIỆM VÀ ĐỊNH LUẬT HOÁ HỌC

Mở đầu

Chương này đề cập đến các vấn đề rất cơ bản của hoá học : các khái niệm ; hệ đơn vị ; một số định luật cơ bản ; một số phương pháp xác định khối lượng mol phân tử ; mol nguyên tử ; công thức và phương trình hoá học.

Các nội dung trên đề cập đến các vấn đề nảy sinh và được sử dụng trong suốt chiều dài thời gian xây dựng của khoa học. Hoá học từ buổi ban đầu cho đến lúc trở thành một ngành khoa học cơ bản vững vàng có song hành một ngành khoa học công nghệ nhiều đóng góp quan trọng cho sự phát triển các ngành khoa học lân cận cũng như cho sự phát triển kinh tế, xã hội.

Mục tiêu

Về nội dung : Cần tập trung vào các vấn đề :

– Các khái niệm cơ bản.

– Hệ đơn vị.

– Một số định luật cơ bản

– Công thức và phương trình hoá học.

Về phương pháp : Kết hợp chặt chẽ giữa hướng dẫn của thầy với tự học, tự nghiên cứu của sinh viên. Hết sức coi trọng khâu thực hành để sinh viên nắm vững các vấn đề cơ bản này.

§1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1.1. Chất

Bao quanh chúng ta là thế giới vật chất. Không khí, nước, cây cỏ, động vật, máy móc, tàu thuỷ,... đều được tạo ra từ vật chất.

Theo quan niệm của Hoá học, khi đề cập đến chất là phải đề cập đến thành phần, cấu tạo, tính chất của thực thể vật chất đó. Chẳng hạn oxi (O_2) là một chất, benzen (C_6H_6) là một chất,...

Chất là tập hợp các tiểu phân có thành phần, cấu tạo, tính chất xác định và có thể tồn tại độc lập trong những điều kiện nhất định.

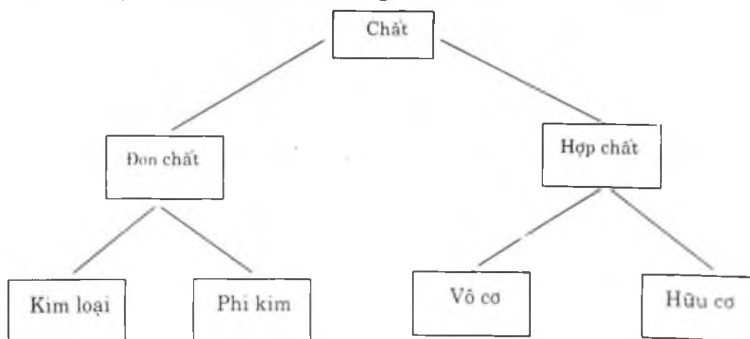
Chất mà phân tử được cấu tạo bởi một loại nguyên tử được gọi là đơn chất.

Chẳng hạn Ag, N_2, O_3,...

Chất mà phân tử được cấu tạo bởi hai loại nguyên tử trở lên được gọi là hợp chất.

Chẳng hạn NaCl, $CaCO_3$, C_2H_5OH,... là các hợp chất.

Kết hợp các khái niệm đơn chất, hợp chất vừa đề cập với các kiến thức Hoá học đã có, có thể hình dung sơ đồ sau :



Na, Ca, Al, Cu, ... S, O_3, Cl_2, ... H_2O, H_2SO_4, ... CH_4, CH_3COOH, ...

HÌNH I.1. Sơ đồ hệ thống các chất

Tập hợp gồm các phân tử cùng loại được gọi là nguyên chất.

Chẳng hạn : Khí H_2 nguyên chất ; nước (H_2O) nguyên chất ;...

Tập hợp gồm các phân tử khác loại được gọi là hỗn hợp.

Chẳng hạn : Không khí là hỗn hợp gồm rất nhiều khí khác nhau trong đó N_2 và O_2 chiếm tỉ lệ lớn nhất (nên một cách gần đúng người ta coi không khí gồm 4/5 nitơ, 1/5 oxi, về thể tích).

Các khái niệm trên được minh họa ở hình I.2.

ĐƠN CHẤT
Phân tử H_2
Phân tử O_2
HỢP CHẤT
Phân tử H_2O
Phân tử H_2O_2
HỖN HỢP
Hỗn hợp của H_2 và O_2
Hỗn hợp của H_2O và H_2O_2

HÌNH I.2. Minh hoạ các khái niệm đơn chất, hợp chất, hỗn hợp

Tập hợp vật chất có thể là hệ đồng thể hoặc dị thể. Ví dụ không khí là hệ đồng thể, bản hợp kim inox là hệ đồng thể, một cốc nước có cả nước lỏng và nước đá là hệ dị thể.

1.2. Nguyên tử. Nguyên tố. Phân tử

1. Nguyên tử

Khái niệm cơ bản này của Hoá học được nêu ra từ thời cổ đại ở Hi lạp. Nguyên tử – theo tiếng Hilạp là "atomos" : "không thể phân chia được". Ngày nay chúng ta thừa nhận rằng *nguyên tử là hạt nhỏ nhất của nguyên tố hoá học không thể phân chia về mặt hoá học.*

Ví dụ nguyên tử H ; O ; Na ; Cl ;...

Nguyên tử là loại hạt rất nhỏ và rất nhẹ. Phụ thuộc vào nguyên tố hoá học mà khối lượng một nguyên tử vào khoảng từ 10^{-23} đến 10^{-21} g, còn đường kính một nguyên tử vào cỡ 10^{-8} cm.

Để hình dung thể tích của nguyên tử ta có thể đưa ra hình ảnh sau : Giả thiết mỗi nguyên tử đều có hình cầu đường kính 10^{-8} cm thì một quả bóng bàn có đường kính 4cm có thể chứa được khoảng 10^{24} nguyên tử !

Nguyên tử của các nguyên tố hoá học khác nhau thì khác nhau về kích thước. khối lượng.

BẢNG I.1. Bán kính cộng hoá trị (theo Å) và khối lượng nguyên tử của một số nguyên tố hoá học [1]

Nguyên tố	R (Å)	M($1{,}673.10^{-23}$ g)
H	0.30	1,008
O	0,66	15.994
S	1,04	32,064
Cl	0,99	35,453
Br	1,14	79,904
I	1.33	126,904

[1] Về khối lượng nguyên tử : Xem chi tiết ở phần 1.3.

Ở mức độ thông thường, người ta thừa nhận nguyên tử được cấu tạo từ ba loại hạt cơ bản là electron (e), proton (p), nơtron (n). Bảng I.2 cho biết đặc điểm cơ bản của ba loại hạt đó.

BẢNG I.2. Khối lượng, điện tích của electron, proton, nơtron [1]

LOẠI HẠT	KHỐI LƯỢNG (m)		ĐIỆN TÍCH	
	kg	u	Culong	Quy ước
Electron	$9,109.10^{-31}$	$5,55.10^{-4}$	$-1,6021.10^{-19}$	−1
Proton	$1,672.10^{-27}$	1,007	$+1,6021.10^{-19}$	+1
Nơtron	$1,675.10^{-27}$	1,009	0,0	0,0

Điểm cần lưu ý khi xét bảng I.2. là điện tích của các hạt cơ bản.

Nơtron là hạt không mang điện, nghĩa là *hạt trung hoà điện*. Do đó ta quy ước kí hiệu là $_0n$. Mỗi hạt proton mang điện tích dương là $+1,6021.10^{-19}$ Culong. Điện tích này chính là điện tích cơ bản, thường được kí hiệu là e_0. Trị số này được quy ước chọn làm đơn vị nên : ***mỗi hạt proton mang 1 đơn vị điện tích dương***, do đó quy ước kí hiệu là $_1p$. Mỗi hạt electron mang 1 đơn vị điện tích có trị số tuyệt đối bằng trị số điện tích của một hạt proton nhưng ngược dấu. Vì vậy ***mỗi electron mang 1 đơn vị điện tích âm***, ta quy ước kí hiệu là e.

Điểm thứ hai cần lưu ý là khối lượng của electron rất nhỏ so với khối lượng mỗi hạt kia. Từ số liệu bảng 1.2, ta có các tỉ lệ khôi lượng đó như sau :

$$\frac{m_{_1p}}{m_e} = 1835,5 \text{ (lần)} \qquad \frac{m_{_0n}}{m_e} = 1838,8 \text{ (lần)}$$

Do đó trong các phép tính thông thường ta coi $m_e \approx 0$

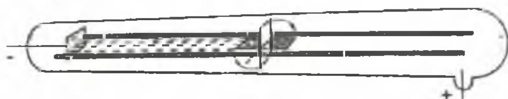
Cũng từ bảng trên ta thấy $m_{_0n} > m_{_1p}$. Trong sự tính thông thường ta cũng có sự gần đúng là coi :

$$m_{_0n} \approx m_{_1p} \approx 1,0 \text{ đ.v.C}$$

[1] Xem 1.3 về đơn vị khôi lượng.

Electron được phát hiện trong thí nghiệm phóng điện qua khí loãng do các nhà vật lí (Cruck và Lêna,...) tiến hành vào cuối thế kỉ XIX.

Dụng cụ thí nghiệm là ống Cruck – một ống thuỷ tinh dài khoảng 50 cm, chứa một chất khí, hai đầu gắn hai điện cực kim loại. Điện thế đặt vào giữa hai điện cực lên tới vài ngàn von. Áp suất khí trong ống được giảm dần nhờ một máy bơm. Khi áp suất giảm xuống dưới 0,01 mmHg chỉ còn nhìn thấy các vệt sáng trên thành ống thuỷ tinh đối diện với âm cực. Sự phát sáng đó là do hiện tượng huỳnh quang. Như vậy âm cực đã phát ra một loại tia không nhìn thấy được nhưng gây ra được hiện tượng huỳnh quang – Lêna gọi là *tia âm cực*. Tia âm cực chuyển động thẳng với vận tốc rất lớn làm quay một chong chóng đặt trên đường truyền của nó (hình I.3).



HÌNH I.3. Minh hoạ về thành phần tia âm cực (gồm các hạt vật chất) và tác dụng của tia âm cực

Tia âm cực bị lệch hướng trong từ trường hay điện trường. Bằng thực nghiệm đó, năm 1895 Pêranh đã chứng minh được rằng tia âm cực gồm các hạt vật chất có khối lượng xác định, mang điện tích âm. Tômxơn gọi các hạt vật chất đó là các electron. Điện tích của mỗi hạt electron được xác định trong thí nghiệm của Tômxơn vào năm 1897. Electron xuất hiện trong thí nghiệm phóng điện qua khí loãng là do kết quả sự ion hoá chất khí dưới tác dụng của dòng điện có điện thế cao và do kết quả va chạm các ion dương vào âm cực (làm electron bật ra).

Cùng với electron, tia dương cực – dòng các ion dương – cũng được phát hiện trong thí nghiệm phóng điện qua khí loãng.

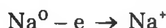
Mô hình đơn giản về cấu tạo nguyên tử được thừa nhận rộng rãi hiện nay là :

Nguyên tử có hình dạng một khối cầu. Tâm của nguyên tử là hạt nhân tích điện dương. Vỏ nguyên tử gồm các electron chuyển động quanh hạt nhân. Số đơn vị điện tích âm của vỏ bằng số đơn vị điện tích dương hạt nhân. Nguyên tử trung hoà về điện.

Chẳng hạn, hạt nhân nguyên tử natri (Na) có 11 đơn vị điện tích dương (kí hiệu Z = 11) ; vỏ nguyên tử Na có 11e, nghĩa là có 11 đơn vị điện tích âm ; vậy nguyên tử natri trung hoà về điện, được viết là Na hay Na^{0}. Nếu vì một lí do nào đó, vỏ nguyên tử natri chỉ còn 10e ; ta có ion dương hay cation natri, được viết là Na^{+}.

Cũng tương tự, hạt nhân nguyên tử clo (Cl) có 17 điện tích dương (Z = 17), vỏ nguyên tử Cl có 17e nhưng khi vỏ nguyên tử clo có thêm 1e là 18e, nguyên tử clo không còn trung hoà điện, ta có ion âm hay anion clo, Cl^{-}.

Có thể biểu diễn quá trình biến đổi nguyên tử trung hoà điện thành ion đã nêu trên như sau :



$$Na^{0} - e \rightarrow Na^{+}$$



$$Cl^{0} + e \rightarrow Cl^{-}$$

2. Nguyên tố hoá học

Các loại nguyên tử mà hạt nhân có cùng số đơn vị điện tích dương (Z) là một nguyên tố hoá học.

Chẳng hạn nguyên tố oxi có số đơn vị điện tích dương của hạt nhân nguyên tử bằng 8. Trong thực tế có ba nguyên tử oxi với khối lượng khác nhau là 16 ; 17 ; 18 nhưng đều có số đơn vị điện tích dương hạt nhân bằng 8, đó là các nguyên tử khác nhau (hay các đồng vị) của nguyên tố oxi (được viết là : ${}^{16}_{8}O$, ${}^{17}_{8}O$, ${}^{18}_{8}O$ hay ${}_{8}O^{16}$, ${}_{8}O^{17}$, ${}_{8}O^{18}$).

Như vậy số đơn vị điện tích dương hạt nhân (Z) là yếu tố quyết định của một nguyên tố hoá học. Trị số Z thay đổi đồng nghĩa với việc chuyển từ nguyên tố hoá học này sang nguyên tố hoá học khác.

Chẳng hạn hai nguyên tử cùng khối lượng 40, một nguyên tử có Z = 19, nguyên tử kia có Z = 20. Đó là hai nguyên tử của nguyên tố ${}^{40}_{19}K$ (đồng vị của ${}^{40}_{19}K$ thường gặp) và ${}^{40}_{20}Ca$.

Phân biệt các khái niệm nguyên tố, nguyên tử, đơn chất

Xét một số ví dụ cụ thể sau đây :

Kí hiệu O chỉ 1 nguyên tử của nguyên tố oxi. Đó cũng là kí hiệu nguyên tố oxi.

Kí hiệu O^{2-} (giả thiết xuất hiện trong sự điện phân Al_2O_3 nóng chảy) chỉ 1 ion oxi. Ion này được tạo ra từ nguyên tố oxi.

Kí hiệu O_2 chỉ 1 phân tử đơn chất oxi.

Kí hiệu O_3 chỉ một phân tử ozon. Ozon là một dạng đơn chất của oxi. (O_2 và O_3 là hai dạng thù hình của oxi).

Kí hiệu H_2O chỉ 1 phân tử nước. H_2O là một hợp chất vì trong thành phần phân tử có hai nguyên tố là hiđro và oxi.

Xét như trên với các trường hợp khác, có thể khái quát hoá như sau :

Nguyên tố hoá học là một khái niệm rộng, được dùng để chỉ các hạt vô cùng nhỏ: nguyên tử, ion có cùng số đơn vị điện tích dương hạt nhân.

Nguyên tử là một khái niệm chỉ một dạng tồn tại cụ thể của nguyên tố hoá học. Do đó, khi đề cập đến nguyên tử cụ thể thì cũng có nghĩa là đã đề cập đến một nguyên tố hoá học.

Đơn chất là một khái niệm chỉ một dạng tồn tại cụ thể của nguyên tố hoá học. Do đó khi đề cập đến một đơn chất cũng có nghĩa là đề cập đến một nguyên tố hoá học.

Ghi chú : Danh từ "nguyên tố" được dùng khá rộng rãi trong khoa học và đời sống. Chẳng hạn kí hiệu dV được hiểu là "nguyên tố thể tích"; ... Vì vậy trong phạm vi giáo trình này cần nói rõ nguyên tố hoá học.

3. Phân tử

a) Phân tử là gì ?

Phân tử là phần tử (hay hạt) nhỏ nhất của một chất có thể tồn tại độc lập mà vẫn giữ nguyên tính chất của chất đó.

Ví dụ : CO là phân tử cacbon oxit, cháy được (là một thành phần trong khí than dùng làm chất đốt)



$$CO + 1/2O_2 \xrightarrow{t^\circ} CO_2 \; ; \quad \Delta H < 0 \text{ (toả nhiệt)}$$

CO_2 là phân tử cacbon đioxit, không cháy được (dùng để dập tắt các đám cháy lớn).

Về mặt hoá học, khi đề cập đến một chất tức là đề cập đến phân tử chất đó. Ta cũng có thể nói ngược lại : nói đến một phân tử là đề cập đến một chất. Mối liên hệ đó có thể diễn đạt như sau :

Chất $\leftrightarrow$ Phân tử

b) Thành phần của phân tử

Phân tử được tạo ra từ các hạt nhỏ hơn, là nguyên tử hay ion.

Nếu phân tử được tạo ra từ các nguyên tử cùng loại, ta có đơn chất ; nếu phân tử được tạo ra từ hai loại nguyên tử trở lên, ta có hợp chất (xem ở mục I ở trên).

Phân tử có thể được tạo từ 1 nguyên tử. Đó là *phân tử đơn nguyên tử*. Đây là các phân tử đơn chất.

Hầu hết các đơn chất đơn nguyên tử là kim loại như Na, Mg, Al, Cu, Ag, Au, Pt,... Cũng có các đơn chất đơn nguyên tử là phi kim như C, P,...

Phân tử có thể được tạo ra từ 2 nguyên tử trở lên : đó là các *phân tử nhiều nguyên tử*.

Phân tử nhiều nguyên tử là đơn chất như H_2, Cl_2, O_2, O_3, P_4, S_8,...

Hợp chất là các chất mà phân tử gồm nhiều loại nguyên tử.

Phân tử hợp chất có 2 nguyên tử như HCl, CO,...

Phân tử hợp chất có 3 nguyên tử như H_2O, CO_2,...

Phân tử hợp chất có 4 nguyên tử như SO_3, HCHO (anđehit fomic),...

Phân tử hợp chất có 5 nguyên tử như $KClO_3$ (muối kali clorat), HCOOH (axit fomic),...

Có phân tử được tạo ra từ hàng nghìn nguyên tử : đó là các phân tử polime (cao phân tử) như polietilen (PE), tinh bột $(C_6H_{10}O_5)_n$, polipeptit (protit),...



Liên kết cộng hoá trị là *liên kết giữa các nguyên tử* tạo ra phân tử bằng các cặp electron chung, như Cl_2, H_2O, C_6H_{14} (hexan),... Do đó liên kết cộng hoá trị còn được gọi là *liên kết nguyên tử.*

Liên kết ion là liên kết bằng lực hút tĩnh điện giữa các ion tích điện trái dấu tạo ra hợp chất ion, chẳng hạn như Na^+Cl^-, $Ca^{2+}SO_4^{2-}$,...

Có một vấn đề thú vị nữa cần được đề cập ở đây là một đơn chất ứng với một nguyên tố hoá học xác định, vậy một nguyên tố chỉ có duy nhất một dạng đơn chất hay sao?

Các đơn chất khác nhau của một nguyên tố hoá học được gọi là các dạng thù hình của nguyên tố đó.

Nguyên tố oxi có hai dạng thù hình thường gặp là oxi O_2 và ozon O_3[1].

Nguyên tố cacbon có hai dạng thù hình phổ biến là than chì và kim cương ; nguyên tố photpho có hai dạng thù hình chủ yếu là photpho đỏ (P) và photpho trắng (P_4),...

Sự tồn tại các dạng thù hình là một trong vô số biểu hiện tính đa dạng của thế giới tự nhiên.

c) Sơ lược về tương tác phân tử

Khi đọc định nghĩa về phân tử đã được nêu ra ở trên, chắc chắn bạn đọc sẽ có câu hỏi : Tại sao phân tử là phần tử nhỏ nhất của một chất có thể tồn tại độc lập? Câu trả lời sẽ được tìm thấy khi ta xét đến sự tương tác giữa các phân tử.

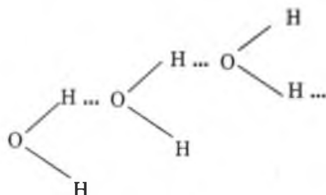
Trong những điều kiện cụ thể, tương tác giữa các phân tử thể hiện chưa tới mức làm cho các phân tử tiến lại gần nhau, nên có sự tồn tại tương đối độc lập của các phân tử. Thực tế trường hợp này ít gặp. Người ta chỉ có thể lấy ví dụ cho trường hợp này khi các khí được coi là khí lí tưởng.

Thực tế, tương tác giữa các phân tử luôn thể hiện nên các phân tử (của cùng một chất) không tồn tại độc lập.

---

[1] Gần đây các nhà hoá học xác định được một dạng thù hình khác của oxi là O_4

Chẳng hạn, CO_2 ở trạng thái khí với áp suất P = 1atm, nhiệt độ vào khoảng 25^oC, ta coi các phân tử CO_2 riêng rẽ ; nhưng ở nhiệt độ -40^oC ta có "tuyết cacbonic" là CO_2 ở trạng thái rắn. Hoặc H_2O, ngay ở trạng thái lỏng đã có sự liên hợp phân tử theo kiểu :



Còn ở trạng thái rắn, H_2O rất cứng, ta vẫn thường gọi là "đá", "nước đá". Các phân tử muối ăn không tồn tại ở trạng thái độc lập từng phân tử NaCl. Ở trạng thái rắn, các phân tử NaCl là một khối có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt rắn chắc ; ở trạng thái nóng chảy thì tách rời ion Na^+, Cl^- ; trong dung dịch nước thì các ion Na^+, Cl^- ở trong tổ hợp ion hyđrat hoá, có nhiều phân tử H_2O bao quanh mỗi ion đó.

Như vậy, các phân tử đã đề cập thực tế tồn tại ở dạng *liên hợp phân tử* hay *liên kết phân tử.*

Ngay cả phân tử đơn nguyên tử như Na, Mg, Cu,... cũng tồn tại trong mạng tinh thể kim loại tương ứng ; thực tế không có sự tồn tại riêng rẽ của các nguyên tử kim loại đó.

Tuy nhiên xét về mặt hoá học, nhất là *khi viết phương trình phản ứng hoá học ta phải xét từng phân tử riêng rẽ.*

d) Một số đặc điểm về phân tử

Nói một cách tổng quát, ta thường phải xét khối lượng, điện tích, cấu tạo, tính chất của phân tử.

Về khối lượng phân tử, ta sẽ xét chi tiết việc tính ở mục tiếp theo. Cần lưu ý là có phân tử rất nhẹ như H_2 (2), có phân tử nặng như đường glucozơ $C_6H_{12}O_6$ (180) và cũng có những phân tử "siêu nặng" như các polime (có khối lượng phân tử trung bình cỡ hàng chục vạn).

Về điện tích thì phân tử trung hoà về điện. Do đó, phải phân biệt phân tử với gốc tự do và ion. Chẳng hạn :

Kí hiệu SO_3 chỉ phân tử anhiđrit sunfuric ; kí hiệu $SO_3^{\bullet}$ chỉ gốc tự do được tạo thành tức thời (và tồn tại vô cùng ngắn) trong phản ứng : kí hiệu SO_3^{2-} chỉ anion sunfit được tạo ra trong phản ứng hoá học nào đó, chẳng hạn trung hoà SO_2 bằng kiềm



$$SO_2 + 2OH^- \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$$



$$(SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O)$$

Trong hoá học tồn tại các ion phân tử như H_2^+, NO^+, O_2^{2+}...

Các ion NO_3^-, SO_4^{2-},... thường được coi là ion nhiều nguyên tử.

Cấu tạo hoá học là một vấn đề lớn. Dưới đây ta chỉ xét một số điểm về hiện tượng đồng phân.

Đồng phân là hiện tượng các chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu tạo khác nhau nên có tính chất khác nhau. Các chất đó là các đồng phân.

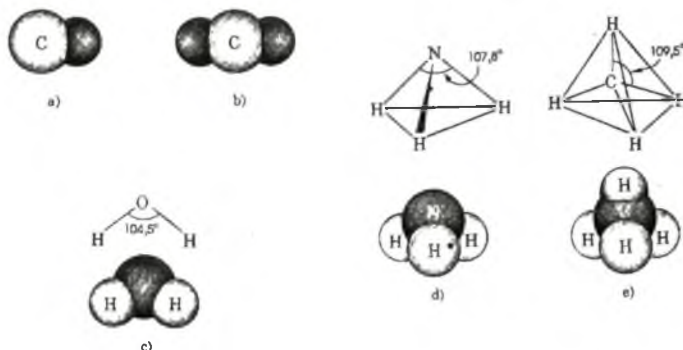
Xuất phát từ đặc điểm cấu trúc, ta có *đồng phân cấu tạo và đồng phân không gian*. Một ví dụ về đồng phân cấu tạo là từ công thức C_2H_6O ta có rượu etylic CH_3CH_2OH và đimetyl ete CH_3OCH_3. Ví dụ về đồng phân không gian là từ công thức abC=Cab ta có hai đồng phân là cis và trans.

Trong đồng phân cấu tạo có đồng phân mạch cacbon ; vị trí (nhóm chức, liên kết kép,...) ; nhóm định chức. Đồng phân không gian có đồng phân hình học, đồng phân quang học và vấn đề cấu dạng.

Hiện tượng đồng phân làm tăng số lượng hợp chất hoá học lên rất nhiều, đặc biệt là các hợp chất hữu cơ.

Khi xét đến phân tử, phải lưu ý tới hình dạng hay hình học phân tử. Thực nghiệm thường xác định được góc liên kết, độ dài liên kết. Các yếu tố hình học đó gắn liền với cấu tạo và tính chất phân tử. Một số hình dạng phân tử thường gặp : thẳng (các nguyên tử trong phân tử được phân bố trên một đường thẳng) ; có góc (các nguyên tử – thường là ba hay bốn – liên kết với nhau tạo ra góc khác góc 180^0) ; lập thể (khối

không gian như tháp tam giác, tứ diện đều, bát diện đều,...), được minh họa ở hình I.4.



HÌNH I.4. Một số hình dạng của phân tử

a) CO ;

b) CO_2 : phân tử thẳng ;

c) H_2O : phân tử có góc ;

d) và e) NH_3 và CH_4 là các phân tử tứ diện.

1.3. Khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử. Khối lượng mol

1. Đơn vị khối lượng. Khối lượng nguyên tử, khối lượng phân tử

Từ tháng 8/1961, Liên đoàn Hoá học quốc tế quy định lấy $\frac{1}{12}$ *khối lượng 1 nguyên tử cacbon đồng vị 12* (viết tắt là ^{12}C hay C^{12}) *làm một đơn vị khối lượng* (viết tắt là đvkl).

Thực nghiệm cho biết 1 nguyên tử ^{12}C nặng $19{,}9260.10^{-24}$ g nên 1 đvkl ứng với $1{,}6605.10^{-24}$ g hay $1{,}6605.10^{-27}$ kg.

1 đvkl còn được gọi là 1 unit, viết tắt là u. Đó là hệ thống đơn vị khối lượng theo ^{12}C. Trước đây, 1 đvkl được quy ước bằng $\frac{1}{16}$ khối lượng nguyên tử oxi tự nhiên (vì coi thành phần oxi tự nhiên là cố định).

Tỉ số giữa khối lượng 1 nguyên tử của một nguyên tố so với 1 đvkl là khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó, được kí hiệu A_t (về sau dùng là A).

Theo định nghĩa trên, khối lượng nguyên tử A_t là một giá trị tương đối nên có chữ t dưới chân chữ A. Vậy A_t (hay A) là một trị số không có thứ nguyên. Khối lượng nguyên tử A_t về sau được gọi là *nguyên tử khối*. A_t còn được gọi là trọng lượng nguyên tử tương đối.

Theo định nghĩa trên, khối lượng 1 nguyên tử ^{12}C bằng 12.00, 1 nguyên tử ^{16}O bằng 16,00.

Trong thiên nhiên, các nguyên tố hoá học tồn tại ở dạng hỗn hợp các đồng vị theo tỉ lệ. Do đó khối lượng nguyên tử các nguyên tố luôn luôn là một số không nguyên, chẳng hạn khối lượng nguyên tử oxi bằng 19,999 ; cacbon bằng 12,001 ; nitơ bằng 14,007 ;...

Tỉ số khối lượng 1 phân tử của một chất so với 1 đvkl được gọi là khối lượng phân tử của chất đó. Khối lượng phân tử được kí hiệu là M_t (hay M). Khối lượng phân tử M_t còn được gọi là phân tử khối.

Theo định nghĩa trên, khối lượng phân tử M_t còn được gọi là trọng lượng phân tử tương đối[1]. Cũng như A_t, M_t là một giá trị *tương đối, không có thứ nguyên.*

Chẳng hạn trọng lượng (trung bình) của một phân tử CO_2 bằng 44,008 ; nghĩa là một phân tử CO_2 có khối lượng bằng 44,008/12 lần khối lượng của một nguyên tử ^{12}C.

Trị số A_t là trọng lượng nguyên tử hay khối lượng nguyên tử tương đối ; cũng tương tự, trị số M_t là trọng lượng phân tử hay khối lượng phân tử tương đối (hoặc

---

[1] Để lưu ý về sự không có thứ nguyên của A_t, M_t, từ "tương đối" thường được nhắc đến. Trong thực tế ta lại thường dùng đơn vị cacbon (viết tắt là đvC). Một cách gần đúng có thể chấp nhận cách gọi đó được vì coi 1/12 khối lượng ^{12}C là 1 đvC.

khối lượng tương đối cả một phân tử). Do đó trị số 44,008 còn được gọi là khối lượng tương đối của một phân tử CO_2.

Bài tập áp dụng I.1. Có số liệu trong bảng sau :

Nguyên tố	TRỌNG LƯỢNG NGUYÊN TỬ HAY KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ TƯƠNG ĐỐI (^{12}C = 12,0)
Hiđro (H)	1,008
Nitơ (N)	14,006
Oxi (O)	15,999

Tìm trọng lượng phân tử hoặc khối lượng phân tử tương đối của H_2 ; N_2 ; O_2, NH_3 ; H_2O ; N_2O_5 ; HNO_3.

Trả lời :

Kết quả tính được ghi thành dãy sau đây :

H_2	N_2	O_2	NH_3	H_2O	N_2O_5	HNO_3
2,016	28,012	31,998	17,030	18,015	108,007	63,011

2. Mol. Khối lượng mol

a) Số Avôgađrô. Mol

Số nguyên tử ^{12}C có trong 12 gam cacbon đồng vị 12 (^{12}C) được gọi là số Avôgađrô. Thực nghiệm cho biết số ***Avôgađrô bằng 6,023.10^{23}*** (xem thêm ở phần 1.4).

Vậy 1 mol ^{12}C có $6,023.10^{23}$ nguyên tử ^{12}C.

Mở rộng, 1 mol của một loại hạt vật chất là lượng hạt vật chất đó chứa $6,023.10^{23}$ hạt. Hạt vật chất có thể là electron, proton, photon, nguyên tử, phân tử, ion, gốc,...

Chẳng hạn 1 mol natri có $6,023.10^{23}$ nguyên tử Na ; 1 mol nước có $6,023.10^{23}$ phân tử H_2O ;...

b) Khối lượng mol. Khối lượng mol nguyên tử. Khối lượng mol phân tử

Khối lượng 1 mol hạt vật chất nào đó được gọi là khối lượng mol của hạt đó. Khối lượng mol được kí hiệu là A.

Khối lượng 1 mol nguyên tử được gọi là khối lượng mol nguyên tử, kí hiệu là A.

Chẳng hạn, khối lượng mol nguyên tử của :

Hiđro bằng 1,008 g/mol (hay A = 1,008 g/mol),

Nitơ bằng 14,006 g/mol (hay A = 14,006 g/mol),

Oxi bằng 15,999 g/mol (hay A = 15,999 g/mol)

Khối lượng 1 mol phân tử được gọi là khối lượng mol phân tử, kí hiệu là M.

Chẳng hạn, khối lượng mol phân tử của :

Oxi bằng 31,998 g/mol (hay M = 31,998 g/mol)

Nước bằng 18,015 g/mol (hay M = 18,015 g/mol)

Amoniăc bằng 17,030 g/mol (hay M = 17,030 g/mol)

...

Có thể định nghĩa khối lượng mol : khối lượng của $6{,}023.10^{23}$ hạt vật chất nào đó được gọi là khối lượng mol của hạt đó. Vậy khối lượng của $6{,}023.10^{23}$ nguyên tử được gọi là khối lượng mol nguyên tử. Khối lượng của $6{,}023.10^{23}$ phân tử được gọi là khối lượng mol phân tử. Trong thực tế còn dùng khối lượng mol ion. Chẳng hạn khối lượng mol ion Na^+ bằng 22,9890 g/mol.

Khối lượng mol nguyên tử có trị số bằng khối lượng nguyên tử tương đối (hay trọng lượng nguyên tử). Khối lượng mol phân tử có trị số bằng khối lượng phân tử tương đối (hay trọng lượng phân tử). Khối lượng mol là một số có thứ nguyên g/mol ($g.mol^{-1}$).

Khối lượng mol của một chất i được tính như sau :

$$A_i = \frac{m_i}{n_i} \qquad \text{(I.1a)}$$

$$M_i = \frac{m_i}{n_i} \qquad (I.1b)$$

Trong đó m_i là khối lượng chất i trong một mẫu được xét ; n_i là số mol chất i trong mẫu đó.

Bài tập áp dụng I.2

Thực nghiệm cho biết 0,25 mol axit axetic nặng 15,0125g. Tìm khối lượng mol phân tử và khối lượng phân tử tương đối của axit axetic

Trả lời :

Theo (1.1) ta có $M_i = M_{a.axetic} = \frac{15,0125}{0,25}$

$$M_{a.axetic} = 60,05 \text{ g/mol}$$

Khối lượng phân tử tương đối hay trọng lượng phân tử của axit axetic bằng 60,05.

Từ các vấn đề đã xét ở trên, ta thấy giữa khối lượng mol phân tử của một chất i (M_i) với khối lượng phân tử tương đối của chất i đó ($M_{t,i}$) có liên hệ :

$$M_i = M_{t,i}. \text{ g/mol} \qquad (I.2)$$

Bài tập áp dụng I.3

Tìm số mol nước có trong 3,603 gam.

Trả lời :

Từ bài tập áp dụng 1.1 ta đã có $M_{t\,H_2O} = 18,015$

Theo (1.2) có $M_{H_2O} = 18,015$ g/mol

Theo (1.1) ta có

$$n_{H_2O} = \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} = \frac{3,603g}{18,015 \text{ g . mol}^{-1}} = 0,2 \text{ mol.}$$

Cũng tương tự như trên, kí hiệu khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố hoá học j là A_j ; ta có hai biểu thức :

$$A_j = \frac{m_j}{n_j} \qquad (I.3)$$

trong đó n_j là số mol nguyên tố j có trong khối lượng m_j g nguyên tố này :

$$A_j = A_{t,j} \text{ g/mol} \qquad (I.4)$$

$A_{t,j}$ là khối lượng nguyên tử tương đối của nguyên tố j.

Bài tập áp dụng I.4

Thực nghiệm cho biết trong 29,5455 gam một nguyên tố hoá học có 0,15 mol. Hãy xác định khối lượng mol nguyên tử, trọng lượng nguyên tử của nguyên tố đó.

Trả lời :

Theo (1.3) có $A_j = \frac{29,5455}{0,15} = 196.97$ (g/mol)

Vậy A_j = 196.97 (g/mol) nên trọng lượng nguyên tử hay khối lượng mol nguyên tử của nguyên tố đó bằng 196,97 ($A_{t,j}$ = 196,97).

Có ý kiến cho rằng, vì khối lượng mol phân tử M_i hay khối lượng mol nguyên tử A_j đều là các số có thứ nguyên g/mol nên số mol n_i hay n_j phải là các số không có thứ nguyên. Tuy vậy việc coi số mol n_i hay n_j là một số có thứ nguyên mol đã trở thành thông lệ quốc tế. Do đó ta vẫn dùng như trên. Tuy nhiên phải chú ý làm bài toán đơn vị.

Ngoài đơn vị mol, trong thực tế có thể dùng các số là bội hay ước số của mol như kilomol, milimol.... Lúc đó đơn vị khối lượng cũng được chuyển tương ứng. Chẳng hạn :

mol → gam (g)

kilomol → kilogam (kg)

milimol → miligam (mg)

1.4. Số Avôgađrô

Như trên đã nêu, số lượng $6,023.10^{23}$ hạt vật chất có trong 1 mol là chung cho tất cả các loại hạt vật chất. Đó là số Avôgađrô. Số hạt vật chất i là N_i có trong khối lượng m_i gam chất đó được tính như sau :

$$N_i = n_i \times \text{Avôgađrô} \qquad \text{(I.5a)}$$

Bài tập áp dụng I.5.

Hãy tìm

a) số electron có trong 0,25 mol electron

b) số ion Na^+ có trong 11,6878 gam NaCl

c) số nguyên tử Fe có trong 16,755 gam Fe

d) số phân tử H_2SO_4 có trong 9,8072 gam H_2SO_4

Cho trọng lượng nguyên tử hay khối lượng nguyên tử tương đối của các nguyên tố cần dùng như sau :

H = 1,008 ; O = 15,999 ; Na = 22,989 ; S = 32,060 ; Cl = 35,450 ; Fe = 55,850.

Đáp số : (Đề nghị trình bày chi tiết việc tính)

a) có $1,50575.10^{23}$ electron

b) có $1,2046.10^{23}$ ion Na^+

c) có $1,8069.10^{23}$ nguyên tử Fe

d) có $6,023.10^{22}$ phân tử H_2SO_4

Chú ý tới bài toán đơn vị trong biểu thức (I.5a) :

$$N_i = (n_i/\text{mol}).\ (\text{số Avôgađrô}) \qquad \text{(I.5b)}$$

Lượng (số Avôgađrô) được gọi là *hằng số Avôgađrô*, kí hiệu là N_A. Vậy viết lại (I.5b) là :

$$N_i = n_i.N_A \text{ với } N_A = 6,023.10^{23}\ \text{mol}^{-1} \qquad \text{(I.5c)}$$

Bài tập áp dụng I.6. Tìm số mol :

a) electron, khi có $3,0115.10^{23}$ electron

b) O_3, khi có $7,52875.10^{22}$ phân tử ozon

c) CO, khi có $3,764375.10^{23}$ phân tử cacbon oxit

Đáp số : (Đề nghị đưa ra phép tính chi tiết)

a) 0,5 mol electron

b) 0,125 mol O_3

c) 0,625 mol CO

Có thể trình bày sự xuất hiện số Avôgađrô một cách vắn tắt như sau: Từ trị số A_t ta có tương ứng khối lượng mol nguyên tử tương đối. Từ định nghĩa đơn vị khối lượng (đvkl) ta tính được khối lượng tuyệt đối của một nguyên tử. Đối với bất cứ nguyên tố nào cũng có tỉ số $\frac{A_t}{m_{tđ}}$. Tỉ số này là một hằng số đối với tất cả các nguyên tố.

Tương tự như vậy, từ trị số M_t ta có tương ứng khối lượng mol phân tử tương đối (cũng kí hiệu là M_t). Mặt khác, ta cũng có khối lượng tuyệt đối của một phân tử (kí hiệu là $m_{tđ}$). Đối với bất cứ chất nào cũng có tỉ số $\frac{M_t}{m_{tđ}}$. Tỉ số này bằng tỉ số $\frac{A_t}{m_{tđ}}$ và cũng hằng định. Hằng số $\frac{A_t}{m_{tđ}}$ hay $\frac{M_t}{m_{tđ}}$ chính là số Avôgađrô.

Cho đến nay, có khoảng 60 phương pháp khác nhau xác định số Avôgađrô. Một trong số các phương pháp chính xác nhất là phương pháp nhiễu xạ tia Rơnghen. Từ nhiễu xạ Rơnghen, ta xác định được thể tích V của một tế bào sơ đẳng (hay ô mạng cơ sở – xem phần XII.1), số đơn vị cấu trúc (số hạt) trong một ô mạng đó là n ; mặt khác cũng xác định được khối lượng riêng d, khối lượng mol nguyên tử hay phân tử M của chất có cấu trúc tinh thể được xét. Từ đó tính được hằng số Avôgađrô N_A theo biểu thức sau

$$N_A = \frac{M.n}{d.V}$$

Các phương pháp chính xác cho $N_A = 6,02213.10^{23}$ mol^{-1}. Trong giáo trình này dùng trị số $N_A = 6,022.10^{23}$ mol^{-1}. Có tác giả dùng $N_A = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}.

I.5. Đương lượng

Ngoài các khái niệm đã xét ở trên, để chỉ lượng chất còn có khái niệm đương lượng.

1. Đương lượng của nguyên tố

a) Đương lượng của một nguyên tố là phần khối lượng của nguyên tố đó kết hợp với 1,008 phần khối lượng hiđro hoặc 8 phần khối lượng oxi, hoặc thay thế mỗi lượng trên trong hợp chất.

Quy ước kí hiệu đương lượng của nguyên tố i là E_i. Theo định nghĩa trên, hiển nhiên có :

$$E_H = 1,008 \; ; \; E_O = 8,0$$

Ta có $E_{Na} = 23 \; ; \; E_{Cu} = 20,0 \; ; ...$

b) Liên hệ giữa đương lượng E_i với khối lượng nguyên tử (hay khối lượng nguyên tử tương đối) A_t của cùng một nguyên tố i.

Tỉ số giữa khối lượng nguyên tử với đương lượng của một nguyên tố đúng bằng số đơn vị hoá trị của nguyên tố đó ở điều kiện đang xét.

Kí hiệu đơn vị hoá trị (hay gọi tắt là hoá trị) của nguyên tố i ở điều kiện đang xét là h_i. Chú ý số đơn vị hoá trị này nói chung là số nguyên. Ta có :

$$h_i = \frac{A_{t,i}}{E_i} \rightarrow E_i = \frac{A_{t,i}}{h_i} \qquad (I.6)$$

Từ đó thấy ngay hoá trị $h_H = 1$; $h_O = 2$; $h_{Na} = 1$; $h_{Cu} = 2$,...

Bài tập áp dụng I.8

Hãy xác định đương lượng của nitơ trong mỗi hợp chất sau đây :

a) NH_3 ; b) NO ; c) N_2O_3.

Hãy nhận xét về đương lượng của cùng một nguyên tố từ kết quả trên. Biết N = 14,007.

Trả lời :

a) NH_3 : Vì $h_H = 1$ nên $h_N = 3$. Vậy $E_N = 14,007 : 3 = 4,669$.

b) NO : Vì $h_O = 2$ nên $h_N = 2$. Vậy $E_N = 14,007 : 2 = 7,0035$.

c) N_2O_3 : Trong hợp chất này $h_N = 3$, vậy $E_N = 4,669$.

Nhận xét : một nguyên tố có thể có duy nhất một đương lượng như H ; O ; Na ; Ca... Cũng có trường hợp một nguyên tố có một số đương lượng khác nhau, phụ thuộc vào điều kiện cụ thể ta xét, như N trong ví dụ trên.

(Đề nghị đưa thêm ví dụ và trả lời câu hỏi : khi nào ta có một trong hai trường hợp trên?).

2. Đương lượng của một hợp chất

a) Đương lượng của một hợp chất là phần khối lượng hợp chất đó tác dụng vừa đủ với một đương lượng của chất khác.

Chẳng hạn có $E_{NaOH} = 40,0$. Vậy từ phản ứng :



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

tính được $E_{H_2SO_4} = 49$.

a) Quy tắc kinh nghiệm tính đương lượng của một số loại hợp chất

+ Đương lượng của một oxit kim loại bằng trọng lượng phân tử của oxit chia cho tích hoá trị của kim loại trong công thức oxit đó. Chẳng hạn đương lượng của Fe_2O_3 bằng : $\frac{160}{3.2} \approx 26,7$.

+ Đương lượng của một axit bằng trọng lượng phân tử của axit chia cho số nguyên tử hiđro được thay thế trong phân tử axit đó. Chẳng hạn đương lượng của HCl bằng 36,5 ; của H_3PO_4 bằng : $\frac{98}{3} \approx 32,7$.

+ Đương lượng của một bazơ bằng trọng lượng phân tử bazơ chia cho hoá trị của nguyên tử kim loại trong phân tử bazơ đó. Chẳng hạn đương lượng của KOH bằng 56 ; của $Ca(OH)_2$ bằng $\frac{74}{2} = 37$; của $Fe(OH)_3$ bằng $\frac{107}{3} \approx 35,7$ ...

+ Đương lượng của một muối bằng trọng lượng phân tử muối chia cho tổng hoá trị của kim loại trong phân tử muối đó. Chẳng hạn đương lượng của $Ca_3(PO_4)_2$ bằng $\frac{310}{3.2} = 51,7$.

3. Đương lượng gam

Đương lượng gam của một chất (nguyên tố hay hợp chất) là lượng chất đó biểu thị theo gam có trị số bằng trị số đương lượng chất đó.

Chẳng hạn : đương lượng gam của hiđro bằng 1,008g ; đương lượng gam của $Ca_3(PO_4)_2$ bằng 51,7g.

§2. HỆ ĐƠN VỊ

Các vấn đề của hoá học – trong đó có bài toán hoá học – được đặt ra trên cơ sở thực nghiệm nói riêng, thực tế nói chung. Do đó các kết quả – trong đó có các đáp số bằng số – phải có ý nghĩa xác định. Vì vậy, bài toán đơn vị phải thường xuyên được xét đến. Chỉ có đáp số đúng nếu có bài toán đơn vị đúng.

Một lượng vật chất được chỉ bằng trị số kèm theo đơn vị.

Lượng vật chất = Trị số . đơn vị (I.6)

Hiện nay, tồn tại song song hai xu hướng : dùng hệ đơn vị quốc tế (hệ SI) và dùng hệ đơn vị theo thói quen (hay theo tập quán). Trong bối cảnh toàn cầu hóa các quan hệ, nên sử dụng rộng rãi hệ đơn vị quốc tế.

2.1. Hệ đơn vị quốc tế (hệ SI)

Tháng 10 năm 1960, đại hội về đo lường quốc tế họp ở Pari. Đại hội đã thông qua các quy ước về đơn vị đo và định nghĩa kèm theo.

Dưới đây ta chỉ xét về hệ đơn vị cụ thể.

1. Hệ SI cơ sở

Bảy đại lượng được chọn làm cơ sở cùng với đơn vị của mỗi đại lượng như sau :

BẢNG I.2. Bảy đại lượng cùng với đơn vị đo kèm theo làm cơ sở của hệ đo lường quốc tế (hệ SI) và hai đơn vị bổ sung

ĐẠI LƯỢNG		ĐƠN VỊ ĐO		
Tên gọi	Kí hiệu	Tên gọi	Kí hiệu	
			Quốc tế	Việt Nam
Độ dài	*l*	mét	m	m
Khối lượng	m	kilogam	kg	kg
Thời gian	t	giây	s	s (giây)
Cường độ dòng diện	I	Ampe	A	A
Nhiêt đô nhiêt	T	Kelvin	K	K

động lực Lượng chất Cường độ ánh sáng	n I_v	Mol Candela (nến)	mol cd	mol cd
HAI ĐƠN VỊ BỔ SUNG				
Góc phẳng Góc khối (góc đặc)		radian sterdian	rad sr	rad sr

Lượng lớn hơn (bội) và nhỏ hơn (ước) của mỗi đơn vị cơ sở trên được chỉ ra trong bảng sau đây :

BẢNG I.3. Tiếp đầu ngữ của các kí hiệu đơn vị là bội số và ước số của đơn vị cơ sở

TIẾP ĐẦU NGỮ		LIÊN HỆ VỚI ĐƠN VỊ CƠ SỞ	KÍ HIỆU	
Quốc tế (1)	Việt Nam (2)	(3)	Quốc tế (4)	Việt Nam (5)
Yotta	Yoto	10^{24}	Y	Y
Zetta	Zeta	10^{21}	Z	Z
Exa	Exa	10^{18}	E	E
Peta	Pêta	10^{15}	P	P
Tera	Têra	10^{12}	T	T
Giga	Giga	10^{9}	G	G
Mega	Mêga	10^{6}	M	M
Kilo	kilô	10^{3}	k	k
Hekto	hecto	10^{2}	h	h
Deka	dêka	10^{1}	dk	Đk
ĐƠN VỊ CƠ SỞ (theo bảng I.2)				
(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Femto	Femto	10^{-15}	f	f
Atto	Ato	10^{-18}	a	a
Zepto	Zepto	10^{-21}	z	z
Yocto	Yocto	10^{-24}	y	y

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Deci	đêxi	10^{-1}	d	d
Centi	centi	10^{-2}	c	c
Milli	mili	10^{-3}	m	m
Mikro	micro[a]	10^{-6}	μ	μ
Nano	nano[b]	10^{-9}	n	n
Pico	pico	10^{-12}	p	p

a) đọc theo tiếng Anh là maicro

b) thuật ngữ "nano" để chỉ kĩ thuật về vật thể siêu nhỏ vào cỡ nano mét (tức phần tỉ mét), cũng có nghĩa là chỉ kĩ thuật hiện đại.

Bài tập áp dụng I.7

Hãy biểu thị mỗi số liệu sau đây theo đơn vị cơ bản của hệ SI tương ứng:

a) Độ dài trung bình của một liên kết là 140,5 pm.

b) Một mảnh thiên thạch nặng 0,5 Gkg.

c) Thời gian sống trung bình của một vi hạt vào khoảng 0,5 ns (nano giây).

d) Lượng một nguyên tố mới điều chế được vào khoảng 0,1 pmol (pico mol).

Đáp số:

a) 140,5 pm = $140,5.10^{-12}$ m = $1,405.10^{-10}$ m (= 1,405 Å)

Chú ý : 1 Å (angstrom) = 10^{-10} m

a) 0,5 Gkg = 0,5 . 10^{9} kg = 5.10^{8} kg

b) 0,5 ns = $0,5.10^{-9}$ s = 5.10^{-10} s

c) 0,1 pmol = $0,1.10^{-12}$ mol = $1,0.10^{-13}$ mol

Bài tập áp dụng I.8

1. Có đơn vị đo độ dài là angstrom, kí hiệu là Å, với 1Å = 10^{-10} m.

Hãy chuyển lượng 1092 Å thành m.

2. Chuyển từng số liệu sau đây về đơn vị cơ sở tương ứng

a) 102,5 Gm ; b) 0,05 Tkg ; c) 1200 ns ; d) 2 pm.

Trả lời :

1. $l = 1092 . 10^{-10}$ m = $1{,}092 . 10^{-7}$ m

2. a) $102{,}5 . 10^{9} = 102{,}5 . 10^{11}$ m

   b) $0{,}05. 10^{12}$ kg = $5{,}0 . 10^{10}$ kg

   c) $1200 . 10^{-9}$s = $1{,}2 . 10^{-6}$ s

   d) 2.10^{-12} m = 2.10^{-12} m

2. Đơn vị dẫn xuất từ đơn vị SI cơ sở

Các đơn vị dẫn xuất từ hệ SI cơ sở được xác định phù hợp với các định luật vật lí về quan hệ giữa các đại lượng liên quan.

Chẳng hạn đơn vị lực. Theo định luật 2 của Niutơn

$$F = ma$$

nghĩa là lực gây ra một gia tốc là 1 m/s^2 cho vật có khối lượng tĩnh 1 kg. Vậy lực F có đơn vị kg . m. s^{-2}, được kí hiệu là Niutơn, nghĩa là

$$1 N = 1 kg . m. s^{-2}$$

BẢNG I.4. Một số đơn vị dẫn xuất thông dụng từ đơn vị SI cơ sở

a) Các đơn vị có tên riêng

ĐẠI LƯỢNG	ĐƠN VỊ	KÍ HIỆU	ĐỊNH NGHĨA
Lực	Niutơn (Newton)	N	kg . m. s^{-2}
Áp suất	Patcan (Pascal)	Pa	$N.m^{-2}$ (hay kg . m^{-1}. s^{-2})
Năng lượng	Jun (Joule)	J	kg . m^2. s^{-2}
Công suất	Oat (Watt)	W	J. s^{-1} (hay kg . m^2. s^{-3})
Điện tích	Culong (Coulomb)	C	A.s
Điện thế	Von (Volt)	V	$J.C^{-1}$ (hay $J.A^{-1}$. s^{-1})
Tần số	Hec (Hertz)	Hz	s^{-1}

b) Các đơn vị không có tên riêng

ĐẠI LƯỢNG	ĐƠN VỊ	KÍ HIỆU
Diện tích	mét vuông	m^2
Thể tích	mét khối	m^3
Vận tốc	mét/giây	$m\ s^{-1}$
Gia tốc	mét/(giây)^2	$m.\ s^{-2}$
Khối lượng riêng	kilôgam/ mét khối	$kg.\ m^{-3}$
Cường độ điện trường	Von/mét	$V.\ m^{-1}$

2.2. Đơn vị phi SI

Do thói quen nên trong thực tế vẫn còn dùng một số đơn vị không thuộc hệ SI nói trên. Tuy dùng các đơn vị này nhưng phải luôn nhớ đã có hệ SI, nên phải tìm mối liên hệ (chuyển hay đổi) qua lại giữa chúng.

1. Một số đơn vị phi SI thông dụng

BẢNG I.5. Một số đơn vị phi SI

ĐẠI LƯỢNG	ĐƠN VỊ		THỪA SỐ ĐỔI VỀ ĐƠN VỊ SI CƠ SỞ HAY DẪN XUẤT
	Tên	Kí hiệu	
Chiều dài	Angstrom	Å	10^{-10} m
Thể tích	lít	l	10^{-3} m^3
Nhiệt độ	độ bách phân	°C	t (°C) = T – 273,15
Thời gian	phút	min	1 min = 60s
	giờ	h	1h = 3600s
Áp suất	atmôtphe	atm	1 atm = 1,013 . 10^5 Pa
	bar	bar	1 bar = 10^5 Pa (≈ 1 atm)
	mm thuỷ ngân	mmHg	(1mmHg =1/760 atm)
Năng lượng	ec	erg	10^{-7} J
	calo	cal	4,184 J
	oat giờ	Wh	3600 J
	kilôoat giờ	kWh	3600 kJ
	electron Von	eV	1,602 . 10^{-19} J

Điện tích	đơn vị tĩnh điện cgs	ues cgs	
Góc phẳng	độ	o	(π/180) rad
Momen lưỡng cực điện	Đêbai (Debye)	D	$1/2,9979 . 10^{-29}$ c.m

2. Hệ đơn vị nguyên tử

Trong *Hoá học lượng tử* (cũng như các nội dung cấu tạo vật chất) ***có dùng một hệ đơn vị được gọi là hệ đơn vị nguyên tử***, viết tắt là ***đvn*** hoặc *au*. Trong hệ đơn vị này quy ước các lượng sau đây đều bằng đơn vị :

Hằng số Plăng rút gọn $\hbar = h/2\pi \equiv 1,0$;

bán kính Bo thứ nhất $a_0 \approx 0,529$ Å $\equiv 1,0$;

khối lượng một electron, $m_e \equiv 1$; (I.7)

điện tích cơ bản $e_0 \equiv 1$;

tích $4\pi\varepsilon_o = 1$ (quy ước này có thể dùng chung với bốn quy ước trên hoặc chỉ dùng riêng nó).

Từ đó có đơn vị năng lượng tương ứng là đvn hay au hay hactơri (hartree).

Bài tập áp dụng I.8

Biết rằng lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ 1 electron 1 hạt nhân (như H, He^+, Li^{2+}, ...) cho biểu thức tính năng lượng là

$$E_n = -\frac{mZ^2e_0^4}{2n^2\hbar^2} \times \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}$$

ε_o là hằng số điện môi.

1. Hãy tính năng lượng ứng với n = 1 cho

a) H ; b) He^+ ; c) Li^{2+}

2. Hãy rút ra liên hệ giữa hai đơn vị năng lượng là đvn với eV.

Trả lời :

Đã có $m_e = 9,1095 . 10^{-28}$g $= 9,1095 . 10^{-31}$ kg

$h = 6,6256 . 10^{-34}$ J . s

$e_0 = 1,6021 . 10^{-19}$ C

$4\pi\varepsilon_o = 1,11265005610^{-10} J^{-1}.C^2.m^{-1}$

1. Thay số tính được biểu thức $E_1 = - 13,6Z^2eV$ hay $E_1 = - \frac{1}{2} Z^2$ đvn (hay hactơri).

a) H : Z = 1 → E_1 = – 13,6 eV hay E_1 = – 0,5 đvn

b) He^+ : Z = 2 → E_1 = – 54,4 eV hay E_1 = – 2,0 đvn

c) Li^{2+} : Z = 3 → E_1 = – 122,4 eV hay E_1 = – 4,5 đvn

2. Từ kết quả trên, ta có liên hệ : *1 đvn ứng với 27,2 eV.*

Khái niệm thứ nguyên rộng hơn khái niệm đơn vị. Chẳng hạn nói thứ nguyên của độ dài, có thể là m hoặc bội số hay ước số của m. Trong thực tế ta thường dùng khái niệm đơn vị.

§3. MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

3.1. Định luật bảo toàn khối lượng

Bảo toàn vật chất là quy luật chung của vũ trụ. Quy luật này thể hiện rất đa dạng. Hoá học, với tư cách là khoa học về các chất và sự biến đổi các chất nên quy luật bảo toàn vật chất được thể hiện đầy đủ. Ta xét một khía cạnh của quy luật bảo toàn vật chất trong hoá học, đó là quy luật hay định luật bảo toàn khối lượng. Có một số cách phát biểu định luật như sau :

Tổng khối lượng các chất tham gia phản ứng bằng tổng khối lượng các chất thu được sau phản ứng.

Hay tổng quát hơn, là :

Có sự bảo toàn vật chất trong phản ứng hoá học.

Bài tập áp dụng I.9

Thay dấu hỏi chấm (?) bằng chất thích hợp ở mỗi phản ứng hoá học sau đây rồi viết phương trình đã được cân bằng cho phản ứng đó :


a) ? + $H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$


b) $CaCl_2 + H_3PO_4 \rightarrow$? + HCl

Đề nghị bạn đọc cho câu trả lời. Chú ý các khả năng có thể có ở trường hợp b).

Bài tập áp dụng I.10

Cốc 1 chứa dung dịch Na_2CO_3, khối lượng m_1 ; cốc 2 chứa dung dịch HCl, khối lượng m_2. Kí hiệu $m_đ = m_1 + m_2$.

Trộn dung dịch trong hai cốc đó với nhau, sau thời gian đủ lâu (chú ý lắc đều dung dịch sau khi trộn), cân cả hoá chất và hai cốc được khối lượng tổng cộng là m_s.

a) Có thể có những trường hợp nào về tương quan giữa hai trị số $m_đ$ với m_s ? Tại sao? (Nếu được, khi giải thích cần viết phương trình phản ứng hoá học).

b) Có thể xảy ra $m_đ < m_s$ không ? Tại sao ?

Trả lời :

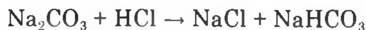
a) Có thể xảy ra một trong hai trường hợp :

+) $m_đ > m_s$ vì xảy ra phản ứng


$Na_2CO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$

lượng $CO_2\uparrow$ làm giảm khối lượng các chất còn lại sau phản ứng.

+) $m_đ = m_s$ vì xảy ra phản ứng


$Na_2CO_3 + HCl \rightarrow NaCl + NaHCO_3$

Không có chất nào thoát ra khỏi hệ nên khối lượng trước và sau phản ứng bằng nhau.

Hai trường hợp trên đều phù hợp với định luật bảo toàn khối lượng.

b) Không thể có $m_đ < m_s$ vì điều này trái với định luật bảo toàn khối lượng.

3.2. Định luật đương lượng

Năm 1792 nhà khoa học người Anh là Đantơn đưa ra định luật đương lượng như sau :

Các nguyên tố kết hợp với nhau hay thay thế cho nhau (trong phản ứng hoá học) theo các khối lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.

Bài tập áp dụng I.11

1. Biết công thức của nhôm oxit là Al_2O_3. Tìm đương lượng của Al.

2. Trong một hợp chất giữa Si với H, cứ 0,504 phần khối lượng H kết hợp với 3,5 phần khối lượng Si. Tìm đương lượng của Si.

Trả lời :

1. Từ công thức Al_2O_3 ta thấy

Cứ 16.3 phần khối lượng O kết hợp với 27.2 phần khối lượng Al

Vậy 8 " " " " E_{Al} " "

$E_{Al} = 9$ (có thể tìm E_{Al} dựa vào hoá trị của Al).

2. Theo đầu bài :

Cứ 0,504 phần khối lượng H kết hợp với 3,5 phần khối lượng Si

Vậy 1,008 " " " " E_{Si} " "

$$E_{Si} = \frac{1,008 \cdot 3,5}{0,504} = 7,0 \rightarrow E_{Si} = 7,0$$

Trong bài toán về dung dịch, chẳng hạn V_1 lít NaOH nồng độ C_1 $mol.l^{-1}$ trung hoà hết V_2 lít dung dịch H_2SO_4. Để tìm nồng độ C_2 của H_2SO_4, ta dùng biểu thức :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \rightarrow C_2 = \frac{C_1V_1}{V_2}$$

Thực chất đó cũng là áp dụng định luật đương lượng.

3.3. Định luật thành phần không đổi

Một hợp chất hoá học dù được điều chế bằng cách nào cũng đều có thành phần không đổi.

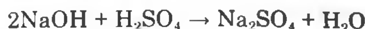
Chẳng hạn H_2O, tỉ lệ nguyên tử trong đó là H : O = 1 : 2. H_2O có thể được tạo ra theo một số cách :

– Tổng hợp từ đơn chất



$$2H_2 + O_2 \xrightarrow{t^o} 2H_2O$$

– Phản ứng trung hoà



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O$$

– Phản ứng cháy



$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Cần lưu ý, các hợp chất hoá học được xét là những chất có công thức phân tử xác định với tỉ lệ không đổi giữa các nguyên tử của các nguyên tố thành phần. Chẳng hạn tỉ lệ các nguyên tử trong H_2O là H : O = 2 : 1 ; trong CO_2 là C : O = 1 : 2 ; HNO_3 có H : N : O = 1 : 1 : 3 ; ... Ta quy ước gọi các hợp chất này là các hợp chất phân tử.

Trong hoá học còn có các hợp chất nguyên tử giữa các nguyên tố thay đổi. Chẳng hạn ta xét hợp chất Fe^{2+} là oxit $Fe_{1-x}O$. Số liệu như sau :

Công thức	$Fe_{0,93}O$	$Fe_{0,91}O$	$Fe_{0,89}O$
Nhiệt độ nóng chảy	1378°C	1382°C	1387°C

Tuy nhiên loại hợp chất có thành phần thay đổi này không phổ biến.

3.4. Định luật tỉ lệ bội

Định luật này được Prut nêu ra năm 1806.

Nếu hai nguyên tố hoá học tạo với nhau một số hợp chất thì các lượng của một nguyên tố (mà các lượng đó) kết hợp với cùng một lượng nguyên tố kia tỉ lệ với nhau như các số nguyên.

Cần lưu ý hợp chất được đề cập là hợp chất phân tử.

Ví dụ xét hai trường hợp sau đây : hợp chất giữa C với O là CO và CO_2. Dễ dàng nhận thấy rằng các lượng O kết hợp với cùng lượng C lập thành tỉ số 1 : 2.

Xét hợp chất giữa N với O : có dãy oxit N_2O, NO, N_2O_3, NO_2, N_2O_5. Các lượng N kết hợp với cùng một lượng oxi như sau :

Chẳng hạn	N_2O		NO		N_2O_3		NO_2		N_2O_5
	$\frac{2}{1}$	:	$\frac{1}{1}$	:	$\frac{2}{3}$	:	$\frac{1}{2}$	:	$\frac{2}{5}$
Hay	60	:	30	:	20	:	15	:	12

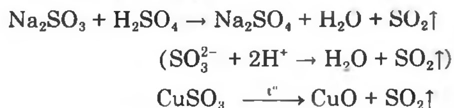
Tỉ lệ được xét luôn luôn là tỉ lệ số nguyên tử.

Bài tập áp dụng I.12

Hãy áp dụng định luật thành phần không đổi và định luật tỉ lệ bội cho các hợp chất giữa oxi với lưu huỳnh.

Trả lời : Xét hai oxit phổ biến là SO_2 và SO_3

a) Điều chế SO_2 : $S + O_2 \xrightarrow{t^o} SO_2$

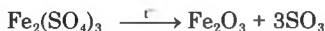


$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$(SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O + SO_2\uparrow)$$

$$CuSO_3 \xrightarrow{t^o} CuO + SO_2\uparrow$$

Điều chế SO_3 : $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{t^o,\ xt} 2SO_3$



$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{t^o} Fe_2O_3 + 3SO_3$$

b) Các lượng O kết hợp cùng với một lượng S lập thành tỉ số 2 : 3.

(Hoặc các lượng S kết hợp với một lượng O lập thành tỉ số 3 : 2).

3.5. Định luật Avôgađrô

1. Định luật Avôgađrô

Năm 1811, nhà khoa học người Italia nêu ra một giả thiết, về sau được gọi là định luật mang tên ông : định luật Avôgađrô.

Ở nhiệt độ giống nhau, áp suất giống nhau, những thể tích bằng nhau của các chất khí bằng nhau đều chứa số lượng phân tử như nhau.

Định luật này áp dụng cho mọi chất khí – nguyên chất hay hỗn hợp khí. Các khí này đều có chung đặc điểm : bỏ qua kích thước của mỗi phân tử khí. Áp dụng điều kiện này, ta dễ dàng thấy nếu nhiệt độ các khí như nhau, áp suất tác dụng lên chất khí như nhau thì trong những thể tích bằng nhau của các khí phải chứa cùng một số lượng như nhau các phân tử khí. Ta cũng dễ dàng thấy số phân tử khí tỉ lệ thuận với số mol khí. Vì vậy, để thuận lợi khi làm toán, người ta thường dùng liên hệ sau đây :

Ở cùng nhiệt độ và áp suất, thể tích như nhau của mọi chất khí chứa cùng một số mol khí.

Bài tập áp dụng I.13

Người ta nạp đầy một bình kín 0,5 mol khí hiđro rồi cân toàn bộ bình. Sau khi tháo hết hiđro, người ta làm thí nghiệm như trên với khí cacbonic. Hai lần cân thấy khối lượng khác nhau m gam. Tìm m.

Nếu cũng làm thực nghiệm như trên với 0,5 mol khí hiđro, nhưng muốn hai lần cân mà m = 0 thì phải dùng bao nhiêu mol CO_2? Các thực nghiệm đều tiến hành ở cùng nhiệt độ, cùng áp suất.

Cho H = 1 ; C = 12 ; O = 16.

Trả lời :

Theo định luật Avôgađrô, ở thí nghiệm trước, mỗi khí đều có 0,5 mol.

Theo công thức, 1 mol CO_2 nhiều hơn 1 mol H_2 là 42 gam

Vậy 0,5 mol CO_2 nhiều hơn 1 mol H_2 là m gam

m = 42.0,5 = 21,0 (g).

Ở thí nghiệm lần sau, để m = 0 → $m_{H_2} = m_{CO_2}$ = 1,0 g.

Vậy n_{CO_2} = 1,0 : 44,0 ≈ 0,0227 (mol)

Một điển hình về việc áp dụng định luật Avôgađrô là *trị số thể tích mol phân tử của chất khí.*

Ở điều kiện tiêu chuẩn (đktc), t = 0°C hay T = 273,15K ; P = 1,0 atm, 1 mol khí bất kì đều chiếm thể tích 22,4 dm^3 (hay 22,4 lít).

Ba số liệu trên về sau được kí hiệu là T_o, V_o, P_o.

2. Phương trình trạng thái khí lí tưởng

Khí mà kích thước của chính mỗi phân tử được bỏ qua được gọi là *khí lí tưởng*. Phương trình liên hệ nhiệt độ T, áp suất P và thể tích V của khí đó được gọi là phương trình trạng thái :

$$PV = RT \quad \text{(I.8a)}$$

Nếu xét n mol khí thì :

$$PV = nRT \quad \text{(I.8b)}$$

R là hằng số khí. Trị số của R phụ thuộc vào đơn vị (xem phụ lục 1). T phải biểu thị theo nhiệt độ Kenvin. Người ta cũng có thể nói rằng khí lí tưởng là khí tuân theo đúng phương trình trạng thái (I.8a).

Bài tập áp dụng I.14

Tìm khối lượng riêng của khí F_2 ở 1 atm và 25°C.

Trả lời :

Trước hết tìm thể tích 1 mol F_2 ở 1 atm và 25°C.

$$V = \frac{RT}{P}$$

$$d = \frac{M}{V} = \frac{M \cdot P}{T \cdot R}$$

có P = 1 atm ; M = 38,0 g/mol ; R = 0,082 l.atm.mol^{-1}.K^{-1}

T = 273,15 + 25 = 298,15K

Vậy $d = \frac{38,0}{(0,082.298,15)} \approx 1,55\ (g/l)$

$d = 1,55\ g/l$

Bài tập áp dụng I.15

Từ phương trình (I.8a) hãy đưa ra phương trình liên hệ giữa T_o, V_o, P_o với T, V, P và nêu đầy đủ các ví dụ về việc áp dụng phương trình đó.

Trả lời :

Biểu thức cần có là $$\frac{P_oV_o}{T_o} = \frac{PV}{T} \qquad (*)$$

Cần nêu 4 ví dụ, trong đó 3 ví dụ ứng với sự thay đổi một trong ba đại lượng P hoặc V hoặc T và 1 ví dụ ứng với thay đổi đồng thời hai đại lượng.

Ví dụ thứ 4 :

Tìm thể tích chiếm bởi 0,5 mol khí tại 25°C và 0,5 atm.

Ta có V_o = 22,4.0,5 = 11,2 (lít)

$$V = \frac{P_oV_oT}{PT_o} = \frac{1 \cdot 11,2 \cdot 298,15}{0,5 \cdot 273,15} \approx 24,45\ (l)$$

Chú ý khi dùng (*) là V_o = 22,4.n (n : số mol khí được xét).

§4. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG MOL PHÂN TỬ CỦA CHẤT KHÍ HAY CHẤT LỎNG DỄ BAY HƠI

Xác định được khối lượng mol phân tử của một chất thường là một yêu cầu cần thiết khi muốn lập công thức một chất. Có một số phương pháp khác nhau, ở đây ta xét hai phương pháp thường dùng đối với các chất khí hay chất lỏng dễ bay hơi (gọi chung là chất khí).

4.1. Dựa vào tỉ khối hơi

1. Khối lượng riêng của một chất khí

Khối lượng (tính theo gam) *của một đơn vị thể tích khí* (tính theo lít hay dm^3) *tại nhiệt độ xác định, áp suất xác định, được gọi là khối lượng riêng của khí đó.*

Kí hiệu khối lượng riêng của chất khí X là D_X.

Theo định nghĩa trên ta có :

$$D_X = \frac{m_X}{V_X} \qquad (I.9a)$$

trong đó m_X là khối lượng khí X chiếm thể tích V_X tại nhiệt độ, áp suất được xét. Nếu xét 1 mol khí tại điều kiện tiêu chuẩn, ta có :

$$D_X = \frac{M_X}{22,4} \qquad (I.9b)$$

M_X là khối lượng mol phân tử của khí X.

2. Tỉ khối hơi

Tỉ khối hơi của khí A so với khí B là tỉ số khối lượng riêng của khí A so với khí B ở cùng điều kiện nhiệt độ và áp suất.

Kí hiệu tỉ khối hơi của khí A so với khí B là $d_{A/B}$.

Theo định nghĩa đó, ta có :

$$d_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} \qquad (I.10a)$$

Chú ý đến (I.9b), ta có :

$$d_{A/B} = \frac{M_A}{M_B} \qquad \text{(I.10b)}$$

Vì khối lượng mol phân tử M_A (hay M_B) biểu thị theo gam có trị số bằng trị số khối lượng phân tử (tương đối) $M_{t,A}$ (hay $M_{t,B}$) nên ta có :

$$d_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{M_A}{M_B} = \frac{M_{t,A}}{M_{t,B}} \qquad \text{(I.10)}$$

Bài tập áp dụng I.16

Một lượng hơi của chất X nặng hơn lượng khí nitơ ở cùng nhiệt độ, áp suất 2 lần. Hãy xác định :

1. Khối lượng phân tử của X.

2. Khối lượng riêng của X tại 1 atm và 25°C.

Biết N = 14,0.

Trả lời : 1. Có $M_{t,N_2} = 28{,}0$. Theo (I.10) ta có :

$$M_{t,X} = M_{t,N_2} \,.\, d_{X/N_2} = 28{,}0 \,.\, 2 = 56{,}0.$$

2. Có $M_X = 56{,}0$ gam

Từ $\frac{P_oV_o}{T_o} = \frac{PV}{T} \rightarrow V = \frac{P_oV_oT}{PT_o} = \frac{22{,}4 \,.\, 298{,}15}{273{,}15} \approx 24{,}450\,(l)$

Vậy : $D_X = \frac{M_X}{V} = \frac{56{,}0}{24{,}450} \approx 2{,}290\ (g/l).$

4.2. Dựa vào phương trình trạng thái

Trong phương trình (I.8b), số mol n được tính : $n_i = \frac{m_i}{M_i}$ (xem I.1).

Vậy ta có :

$$PV = \frac{m}{M}RT \rightarrow M = \frac{mRT}{PV} \qquad \text{(I.11)}$$

Như vậy, ta tính được khối lượng mol phân tử của chất khí cần khảo sát.

Bài tập áp dụng I.17

Thực nghiệm cho biết tại 25°C, 1 atm thì 3,0 gam một chất lỏng được hoá hơi hoàn toàn, lượng hơi đó chiếm thể tích 1,232 lít. Tìm khối lượng mol phân tử của chất đó. Biết hằng số khí R = 0,082 *l*.atm.mol^{-1}.K^{-1}.

Trả lời : Chú ý T = 273,15 + t°C = 298,15 (K).

Theo (I.10) $$M = \frac{3,0\ .\ 0,082\ .\ 298,15}{1\ .\ 1,232} \approx 59,5$$

$$M \approx 59,5\text{g}$$

§5. MỘT SỐ PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH KHỐI LƯỢNG NGUYÊN TỬ

5.1. Phương pháp Đuylông – Pơti

Năm 1919, hai nhà bác học Đuylông và Pơti tìm ra nguyên tắc thực nghiệm :

Nhiệt dung nguyên tử của một đơn chất rắn – tức là tích số giữa nhiệt dung riêng với khối lượng mol nguyên tử – gần bằng 26,0 J.mol^{-1}.

Nhiệt dung riêng là nhiệt cần cung cấp để nâng nhiệt độ 1 gam chất rắn tăng thêm 1 độ.

Chẳng hạn, thực nghiệm cho biết nhiệt dung riêng của đồng bằng 0,40625 J/g, ta tính được khối lượng mol nguyên tử của đồng bằng :

$$26,0 : 0,40625 \approx 64,0.$$

Phương pháp này áp dụng cho các kim loại, là các đơn chất khó bay hơi. Kết quả thu được chỉ gần đúng và cũng chỉ áp dụng hạn chế cho các kim loại có khối lượng mol nguyên tử từ 30 trở lên.

5.2. Phương pháp Cannizarô

Cannizarô tiến hành như sau : lấy một số hợp chất của nguyên tố cần khảo sát, xác định khối lượng phân tử của các hợp chất đó, phân

tích hoá học để xác định số đơn vị khối lượng của nguyên tố khảo sát có trong từng phân tử. Trị số nhỏ nhất trong các trị số khối lượng của nguyên tố khảo sát trong các hợp chất trên sẽ là khối lượng nguyên tử của nguyên tố đó. Cơ sở của kết luận này là số nguyên tử của nguyên tố đó có trong một phân tử hợp chất với lượng chất ít nhất là 1 nguyên tử.

Chẳng hạn khảo sát nguyên tố cacbon, Cannizarô thu được kết quả như sau :

HỢP CHẤT		KHỐI LƯỢNG PHÂN TỬ	KHỐI LƯỢNG C (%)	SỐ ĐƠN VỊ KHỐI LƯỢNG CỦA C
Tên	Công thức			
Axetilen	C_2H_2	26	92,31	24
Benzen	C_6H_6	78	92,31	72
Cacbon oxit	CO	28	42,86	12
Cacbon đioxit	CO_2	44	27,27	12
Cacbon đisunfua	CS_2	76	15,76	12
Naphtalen	$C_{10}H_8$	128	93,75	120

Ở bảng trên, ta thấy số đơn vị khối lượng nhỏ nhất của C là 12. Vậy khối lượng nguyên tử của C là 12.

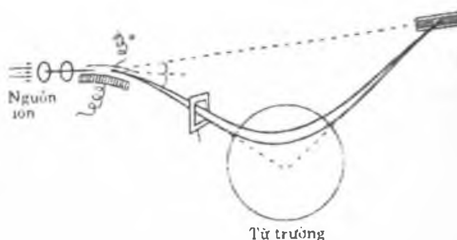
5.3. Phương pháp khối phổ

Đây là một trong những phương pháp chính xác nhất để xác định khối lượng nguyên tử.

Sơ đồ đơn giản của máy khối phổ (hay khối phổ kế) được trình bày ở hình I.5. Máy có 3 phần. Kể từ trái sáng phải : Bộ phận có nguồn điện với hiệu điện thế U để tạo dòng ion dương của các kim loại cần xác định khối lượng nguyên tử A_t. Tiếp đến là ống cong có áp suất khí trong ống rất thấp ; trong ống còn có từ trường với cường độ B để tách các dòng ion dương của các đồng vị.

Phần cuối là bộ phận có kính ảnh hay nhũ tương ảnh để thu vị trí cường độ dòng ion dương.

Nguyên tắc làm việc của máy khối phổ dựa vào sự liên hệ giữa bán kính r của quỹ đạo chuyển động của ion dương có điện tích q với khối lượng A_t của ion dương đó :



HÌNH I.5. Sơ đồ các bộ phận chính của khối phổ kí Aston

$$A_t = \frac{q}{2U}(Br)^2$$

Từ kết quả xác định được A_t và tỉ lệ của đồng vị tương ứng, ta sẽ xác định được khối lượng nguyên tử (tương đối) của nguyên tố khảo sát trong tự nhiên (hay trong mẫu). Chẳng hạn với cacbon : phép đo khối phổ cho biết C tồn tại trong tự nhiên gồm hai đồng vị là ^{12}C chiếm 98,892% và ^{13}C chiếm 1,108%. Từ đó tính được khối lượng nguyên tử của cacbon tự nhiên là :

$$12.0,98892 + 13.0,01108 = 12,01108 \approx 12,01.$$

Theo nguyên tắc trên, hiện nay có một số loại máy khối phổ khác nhau. Đặc biệt gần đây người ta ghép máy khối phổ với máy sắc kí lỏng cao áp thành một tổ hợp dùng trong phân tích hoá học vừa cho kết quả nhanh lại vừa chính xác.

§6. CÔNG THỨC VÀ PHƯƠNG TRÌNH HOÁ HỌC

6.1. Công thức hoá học

1. Công thức

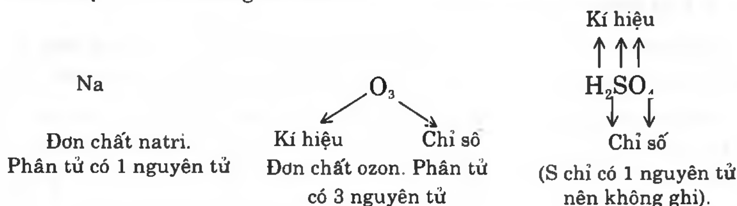
Một công thức hoá học bao gồm hai phần : kí hiệu hoá học và chỉ số (là số viết dưới chân, bên phải kí hiệu nguyên tố).

Một công thức hoá học cho biết :

– Phân tử chất đó gồm những nguyên tố nào, đơn chất hay hợp chất (ý nghĩa định tính).

– Phân tử chất đó có bao nhiêu nguyên tử của mỗi nguyên tố, từ đó tính ra khối lượng phân tử (ý nghĩa định lượng).

Hai ý nghĩa này tương ứng với hai phần trong một công thức. Để làm ví dụ ta xét ba công thức sau :



Cần lưu ý cấu tạo hoá học, cấu trúc lập thể (không gian) của các chất khi xét công thức (xem phần 1.2 mục §1).

Người ta thường chia công thức hoá học thành các loại sau :

– Công thức phân tử đơn giản nhất. Trong công thức này, tỉ lệ giữa các số nguyên tử của các nguyên tố thành phần là tỉ lệ các số nguyên nhỏ nhất (tối giản).

Chẳng hạn, CH là một công thức phân tử đơn giản nhất. Công thức này có thể ứng với công thức một chất, ví dụ C_2H_2. Tuy nhiên, trong nhiều trường hợp công thức này chỉ mới là nhóm nguyên tử, chưa phải công thức một chất.

Có một số tác giả gọi đây là *công thức kinh nghiệm*.

– Công thức phân tử tổng quát : thêm chỉ số n (hay x ; ...) vào công thức phân tử đơn giản nhất ở trên. Ví dụ $(CH)_n$.

– Công thức phân tử đúng (công thức thật hoặc công thức nguyên), thường gọi tắt là *công thức phân tử*. Trong công thức này, *chỉ số các nguyên tố phải phù hợp với một trị số khối lượng phân tử xác định*.

Chẳng hạn từ công thức tổng quát $(CH)_n$, nếu khối lượng phân tử $M_1 = 26$ thì $(CH)_n = C_2H_2$, chất 1 là axetilen ; nếu $M_2 = 78$ thì $(CH)_n = C_6H_6$, chất 2 là benzen.

Trong thực tế, ta thường dùng công thức phân tử. Các loại công thức trên chỉ xét đến khi cần.

2. Lập công thức phân tử

Về nguyên tắc, *lập công thức phân tử là trả lời câu hỏi : công thức đó gồm những nguyên tố nào? mỗi nguyên tố đó có bao nhiêu nguyên tử ?*

Như vậy trong trương hợp chung, để lập được một công thức phân tử ta phải dựa vào các kết quả thực nghiệm và phép tính để giải quyết được hai vấn đề trên. Do đó, lập một công thức là giải quyết một vấn đề cụ thể.

Ở đây ta giới hạn vấn đề : lập công thức hợp chất gồm hai nguyên tố khi biết hoá trị của các nguyên tố. Để dễ thực hành, ta tạm chia ra các bước sau :

– *Tìm bội số chung nhỏ nhất (viết tắt là BSCNN) của hai hoá trị đó.*

– *Tìm chỉ số cho mỗi nguyên tố theo công thức:*

$$\text{Chỉ số} = \frac{\text{BSCNN}}{\text{hoá trị}}$$

Bài tập áp dụng I.18

Biết P có hoá trị V, O có hoá trị II, hãy lập công thức của oxit photpho.

Trả lời :

$$\overset{V}{P} \qquad \overset{II}{O} \rightarrow \text{BSCNN} : 10$$

$$\frac{10}{V} = 2 \uparrow \qquad \uparrow 5 = \frac{10}{II}$$

Vậy công thức cần tìm là P_2O_5.

Với nhóm nguyên tử như SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, ... ta cũng áp dụng như trên.

3. Tính theo công thức

Đây là một vấn đề thường phải xét đến khi giải bài tập hoá học. Dưới đây là một số trường hợp điển hình.

Ví dụ 1.1 : Tìm thành phần phần trăm (%) về khối lượng các nguyên tố trong Na_2SO_4.

Trước hết ta có

Vậy $$\%O = \frac{64}{142}.100\% = 45,07\%$$

$$\%Na = \frac{46}{142}.100\% = 32,39\%$$

$$\%S = 100\% - 45,07\% - 32,39\% = \left(\frac{32}{142}.100\%\right) = 22,54\%.$$

Ví dụ 1.2 : Trong muối ngậm nước $CuSO_4.xH_2O$, lượng Cu chiếm 25,6%. Tìm công thức của muối.

Kí hiệu $M_{CuSO_4.xH_2O}$. Theo đầu bài ta có :

$$M_{CuSO_4.xH_2O} = \frac{64}{25,6\%}.100\% = 250$$

Biết $M_{CuSO_4} = 160$. Vậy khối lượng của xH_2O là 250 – 160 = 90
x = 90 : 18 = 5

Do đó công thức của muối là $CuSO_4 . 5H_2O$.

Ví dụ 1.3 : Trong một quá trình hoá học chuyển muối tan $Ba(NO_3)_2$ thành muối kết tủa $BaSO_4$, thấy khối lượng hai muối khác nhau 8,4g. Tìm khối lượng mỗi muối đó.

So sánh hai công thức, ta thấy chúng khác nhau ở phần anion NO_3^- và SO_4^{2-}. Khối lượng gốc NO_3^- là 124 : gốc SO_4^{2-} là 96.

Vậy chuyển 1 mol $Ba(NO_3)_2$ thành 1mol $BaSO_4$, khối lượng giảm đi 28g. Nếu chuyển n mol $Ba(NO_3)_2$ thành n mol $BaSO_4$ khối lượng giảm đi 8,4g

n = 8,4 : 28 = 0,3 (mol)

Do đó khối lượng mỗi muối đã dùng là :

$m_{Ba(NO_3)_2} = 261 . 0,3 = 78,3$ (g)

$m_{BaSO_4} = 233 . 0,3 = (78,3 - 8,4) = 69,9$ (g)

Điểm cần lưu ý ở ví dụ 3 là sự tính có *so sánh hai công thức.*

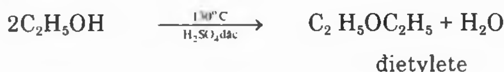
6.2. Phương trình hoá học

1. Phản ứng hoá học

Quá trình biến đổi chất này thành chất khác được gọi là biến đổi hoá học hay phản ứng hoá học.

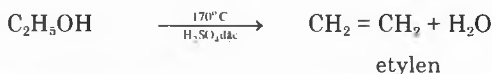
Trong bất cứ phản ứng hoá học nào đều có chất đầu (chất tham gia), chất cuối (chất tạo thành hay sản phẩm của phản ứng). Trong một số phản ứng phải chú ý thêm điều kiện để phản ứng xảy ra.

Chẳng hạn :



$$2C_2H_5OH \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ đặc}]{130^oC} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$$

đietylete



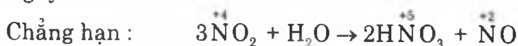
$$C_2H_5OH \xrightarrow[H_2SO_4 \text{ đặc}]{170^oC} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

etylen

Có một số căn cứ khác nhau để *phân loại phản ứng hoá học.*

a) Dựa vào *số oxi hoá* của nguyên tử, phản ứng hoá học được chia thành hai loại :

–Phản ứng oxi hoá – khử là phản ứng xảy ra với sự thay đổi số oxi hoá nguyên tử.



Chẳng hạn : $3\overset{+4}{N}O_2 + H_2O \rightarrow 2H\overset{+5}{N}O_3 + \overset{+2}{N}O$

–Phản ứng không phải oxi hoá – khử là phản ứng xảy ra không kèm theo sự thay đổi số oxi hoá của bất cứ nguyên tử nào.



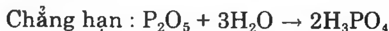
Chẳng hạn : $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

b) Dựa vào *sự tác dụng của chất đầu*, phản ứng được chia thành các loại sau :

– *Phản ứng phân tích*: một chất đầu bị biến đổi thành các chất mới .


Chẳng hạn : $CaCO_3 \xrightarrow{t^o} CaO + CO_2$

– *Phản ứng hoá hợp* (hay cộng hợp) là phản ứng mà hai hay một số chất đầu biến đổi thành chất mới.


Chẳng hạn : $P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$

– *Phản ứng thế* là phản ứng trong đó một hay một số nguyên tử của nguyên tố này thế vào vị trí của một hay một số nguyên tử của nguyên tố kia trong một công thức hoá học.


Chẳng hạn : $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

– *Phản ứng trao đổi* là phản ứng trong đó các chất trao đổi với nhau thành phần cấu tạo để tạo ra chất mới :


Chẳng hạn : $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + NaNO_3$

Trong phản ứng trao đổi có phản ứng trung hoà giữa axit và bazơ rất quan trọng.


Chẳng hạn : $2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$

c) Dựa vào *nhiệt kèm theo phản ứng* ta chia ra hai loại phản ứng :

– *Phản ứng toả nhiệt* là phản ứng xảy ra kèm theo sự giải phóng năng lượng dưới dạng nhiệt.


Chẳng hạn : $C + O_2 \xrightarrow{t^o} CO_2$; $\Delta H = -393,3\ kJ.mol^{-1}$

Các phản ứng toả nhiệt đều được biểu thị bằng $\Delta H < 0$ (biến thiên entanpi âm). Phản ứng toả nhiệt có vai trò rất lớn đối với cuộc sống con người.

– *Phản ứng thu nhiệt* là phản ứng cần cung cấp năng lượng dưới dạng nhiệt để xảy ra.


Chẳng hạn : $2HgO \xrightarrow{t^o} 2Hg + O_2$; $\Delta H = 90,3\ kJ.mol^{-1}$

Các phản ứng thu nhiệt đều được biểu thị bằng $\Delta H > 0$.

d) Dựa vào *cách xảy ra phản ứng* người ta chia thành phản ứng đơn giản và phản ứng phức tạp.

– *Phản ứng đơn giản* là phản ứng chỉ xảy ra một giai đoạn.

Chẳng hạn : $2C + O_2 \xrightarrow{t^o} 2CO$

– *Phản ứng phức tạp* được chia thành các dạng sau :

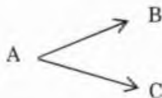
+ Phản ứng nối tiếp là phản ứng gồm hai hay nhiều giai đoạn nối tiếp nhau. Sơ đồ của phản ứng này là X → Y → Z → ... → SP (SP là sản phẩm cuối cùng).

Chẳng hạn : phản ứng nối tiếp có hai giai đoạn :

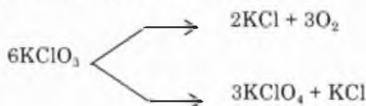




Phản ứng song song là phản ứng có dạng



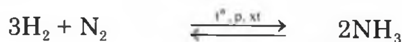
Ví dụ về phản ứng song song là sự nhiệt phân :



Phản ứng song song có vai trò lớn khi xét sự phân huỷ phóng xạ.

– *Phản ứng thuận nghịch* có dạng A $\rightleftharpoons$ B

Chẳng hạn :



Cần lưu ý là về nguyên tắc, các phản ứng hoá học đều thuận nghịch. Tuy nhiên, các phản ứng có chiều nghịch không đáng kể thì được coi là phản ứng một chiều.

Phản ứng liên hợp (hay phản ứng kèm nhau) có sơ đồ tổng quát :



$$A + B \rightarrow M$$



$$A + C \rightarrow N$$

(Ta sẽ trở lại vấn đề này với chi tiết đầy đủ hơn ở phần Hoá học đại cương về lí thuyết các quá trình hoá học).

Ngoài sự phân loại trên, còn có các cách phân loại khác về phản ứng hoá học. Có một số quá trình khác cũng gần với phản ứng hoá học như sự chuyển hoá đa hình, chẳng hạn chuyển $P_{đỏ}$ thành $P_{trắng}$; chuyển hiđro octo thành hiđro para...

2. Phương trình hoá học

Phản ứng hoá học vừa đề cập là một quá trình xảy ra tuân theo định luật bảo toàn vật chất và năng lượng. Do đó *phản ứng hoá học được biểu diễn bằng phương trình hoá học* (gọi đầy đủ là phương trình phản ứng hoá học). Trong một phương trình hoá học phải có *công thức* chất tham gia, chất tạo thành ; *hệ số* kèm theo của mỗi chất đó (quy ước nếu hệ số bằng 1 thì không phải viết) ; trong một số phản ứng có điều kiện thì phải ghi rõ ở phương trình. Ngoài ra khi cần thì ghi thêm năng lượng kèm theo phản ứng và được gọi là phương trình nhiệt hoá học. Tương ứng với hai phần bắt buộc phải có là công thức và hệ số. Người ta nói phương trình hoá học có *ý nghĩa định tính* và *ý nghĩa định lượng*. Xét ví dụ sau để minh họa các nội dung trên :



$$2SO_2 + O_2 \xrightleftharpoons{450^\circ C,\ V_2O_5} 2SO_3\ ; \qquad \Delta H = -96{,}14\ kJ.mol^{-1}$$

Có một số cách để lập phương trình cho một phản ứng hoá học. Với các phản ứng oxi hoá – khử ta sẽ xét sau, ở đây xét hai cách cho phản ứng hoá học bất kì.

Xét *chỉ số* lẻ lớn nhất của một nguyên tố hay nhóm nguyên tố. Cách này thường qua các bước sau :

– Tìm bội số chung nhỏ nhất (BSCNN) của hai chỉ số của nguyên tố đó (hai chỉ số này có trong công thức của 1 chất đầu và 1 chất cuối).

– Tìm hệ số của chất tương ứng :

$$\text{Hệ số} = \frac{\text{BSCNN}}{\text{chỉ số}}$$

– Dựa vào định luật bảo toàn khối lượng hay bảo toàn vật chất, tìm hệ số cho các chất còn lại.

Chẳng hạn với phản ứng :



$$Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2\uparrow$$

Áp dụng các bước trên :

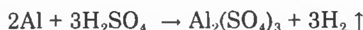
Xét gốc SO_4^{2-} : BSCNN của 3 và 1 là 3

– Hệ số :

$$H_2SO_4 \text{ có } \frac{3}{1} = 3 \quad ; Al_2(SO_4)_3 \text{ có } \frac{3}{3} = 1 .$$

- Tìm hệ số cho các chất còn lại : Al $\rightarrow$ 2 ; $H_2 \rightarrow 3$

Vậy có phương trình



$$2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$$

Hiện nay quy ước dùng mũi tên mà không dùng dấu = như trước đây cho cả phản ứng trong hoá học vô cơ và hữu cơ. Ta sẽ dùng các cụm từ : tìm phương trình cho phản ứng hoá học hoặc viết phương trình của phản ứng hoá học ; không dùng cụm từ cân bằng phương trình ... vì để cập đến phương trình nghĩa là đã xét sự cân bằng rồi.

Một cách khác để lập phương trình hoá học là lập và giải các phương trình đại số đối với các hệ số của các chất được coi là các ẩn số. Theo cách này ta có các bước sau :

– Gán cho mỗi chất một ẩn số



Chẳng hạn $aAl + bH_2SO_4 \rightarrow cAl_2(SO_4)_3 + dH_2$

– Dựa vào định luật bảo toàn vật chất, lập các phương trình đại số cho mỗi nguyên tố hay nhóm nguyên tố. Cụ thể ở đây :

với Al : $a = 2c$ (1)

với H : $2b = 2d \rightarrow b = d$ (2)

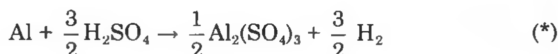
với SO_4^{2-} : $b = 3c$ (3)

– Giải các phương trình đại số : luôn luôn có một tình trạng ẩn số nhiều hơn 1 so với số phương trình đại số. Do đó ta phải gán trước cho 1 ẩn số 1 giá trị (việc này phụ thuộc vào kinh nghiệm của người thực hiện). Ở đây ta gán c = 1.

Theo (1) a = 2 ; theo (3) b = 3 ; theo (2) b = d = 3

Vậy có kết quả : $2Al + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2$

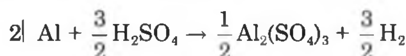
Có thể gán cho a = 1. Giải các phương trình như trên, sẽ được :



$$Al + \frac{3}{2}H_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3 + \frac{3}{2}H_2 \qquad (*)$$

Có thể để hệ số không nguyên như ở (*) vì trong hoá học ta có thể lấy số mol bất kì, nguyên hay không nguyên.

Nếu cần có hệ số nguyên, ta nhân (*) với 2 :



$$2|\ Al + \frac{3}{2}H_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{2}Al_2(SO_4)_3 + \frac{3}{2}H_2$$

Ta có kết quả như trên.

3. Tính theo phương trình hoá học

a) Các cơ sở

– Cũng như khi tính theo công thức ở trên, khi tính theo phương trình hoá học phải dựa vào tương quan tỉ lệ thuận giữa lượng các chất trong phương trình hoá học đó.

Chẳng hạn, có bốn đại lượng X, x, Y, y thì tương quan tỉ lệ thuận được thiết lập : X tương ứng với x, Y ứng với y.

$$\text{Vậy } \frac{X}{Y} = \frac{x}{y} \text{ hay, } \frac{X}{x} = \frac{Y}{y}, \ldots$$

Từ đó ta tính được tỉ lệ hai đại lượng và trị số của đại lượng thứ ba.

– Cơ sở thứ hai là phải dựa vào *phương trình hoá học đã được viết đúng*. Khi tính, trước hết dùng các hệ số của chất liên quan tính theo số mol, sau đó nếu cần mới tính theo gam.

b) Phân loại bài toán tính theo phương trình hoá học

Có một số căn cứ khác nhau nên cũng có một số cách phân loại khác nhau. Dưới đây chỉ nêu cách phân loại dựa vào *liên hệ các chất trong phương trình hoá học.*

– Liên hệ trực tiếp hai chất trong cùng một phương trình hoá học.

Ví dụ 1.4 : Hoà tan 3,2g Fe_2O_3 trong dung dịch HNO_3. Hãy tính :

+ Lượng muối được tạo thành.

+ Lượng HNO_3 (nguyên chất) đã lấy : biết phải dùng dư 2% HNO_3 so với lượng vừa đủ phản ứng.

Theo đầu bài có phương trình hoá học :



$$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O \qquad (1)$$

Biết $M_{Fe_2O_3} = 160$ nên ban đầu có $n_{Fe_2O_3} = \dfrac{3,2}{160} = 0,02$ (mol)

+ Theo hệ số phương trình (1)

$$n_{Fe(NO_3)_3} = 2n_{Fe_2O_3} = 2 \,.\, 0,02 = 0,04 \text{ (mol)}$$

Vậy $\qquad m_{Fe(NO_3)_3} = 242.0,04 = 9,68$ (g)

+ Theo phương trình (1) : $n_{HNO_3\,cần} = 3n_{Fe(NO_3)_3} = 3.0,04 = 0,12$ (mol)

Phải lấy dư 2% lượng 0,12 mol trên, nên

$$n_{HNO_3\,cần} = \frac{0,12}{100}.102 = 0,1224 \text{ (mol)}$$

$$n_{HNO_3\,cần} = 63.0,1224 = 7,7112 \text{ (g)}$$

Đây là dạng cơ bản nhất trong bài toán tính theo phương trình hoá học.

Ở ví dụ trên ta có thể áp dụng bài toán tính theo công thức hoá học sẽ được kết quả nhanh hơn.

– Liên hệ qua một số chất trong các phương trình hoá học.

Ví dụ 1.5 : Đốt cháy hết một sợi dây đồng nặng 2,56g trong không khí. Để chất rắn thu được nguội tới nhiệt độ thường rồi hoà tan hết

trong lượng dư dung dịch HCl, được dung dịch A. Cho A tác dụng với lượng dư dung dịch NaOH thu được kết tủa B.

Hãy viết đầy đủ phương trình các phản ứng hoá học xảy ra và tính lượng kết tủa B thu được :

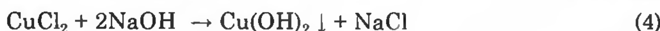
Dựa vào tính chất hoá học của các chất đã cho, ta có


$2Cu + O_2 \xrightarrow{t^\circ} 2CuO$ (1)


$CuO + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + H_2O$ (2)

Trong dung dịch A có hai chất tan là $CuCl_2$ và HCl dư. Chú ý thứ tự các phản ứng xảy ra khi cho A tác dụng với NaOH :


$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ (3)


$CuCl_2 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + NaCl$ (4)

Kết tủa B là $Cu(OH)_2$.

Để tìm lượng $Cu(OH)_2$ ta có thể dùng công thức hoá học hoặc tính dần qua các phương trình hoá học (1) (2) (4). Ta cũng có thể dùng liên hệ sau đây :


$Cu \rightarrow CuO \rightarrow CuCl_2 \rightarrow Cu(OH)_2$ (*)

Vậy $Cu \rightarrow Cu(OH)_2$ nên $n_{Cu(OH)_2} = n_{Cu} = \frac{2,56}{64} = 0,04$ (mol)

Do đó $m_{Cu(OH)_2} = 98.0,04 = 3,92$ (g).

Liên hệ (*) được gọi là *sơ đồ hợp thức.*

– Liên hệ hai chất trong một phương trình hoá học, trong đó có một chất được cho lượng ít hay đủ.

Ví dụ 1.6 : Cho một lượng dung dịch chứa 4,9g H_2SO_4 tác dụng với dung dịch chứa 5g NaOH. Tính lượng mỗi hợp chất của Na có trong dung dịch thu được.

Nên giải bài tập này qua các bước sau:

Nhận xét : Theo công thức và tính chất hoá học, ở đây có thể xảy ra các phản ứng sau :



$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O \quad (1)$$



hoặc $$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O \quad (2)$$

Xét tỉ số mol hai chất đầu bài đã cho theo hệ số của chúng trong các phương trình hoá học.

Theo phương trình (1) $\dfrac{n_{NaOH}}{n_{H_2SO_4}} = \dfrac{2}{1} = 2$ (a)

Theo phương trình (2) $\dfrac{n_{NaOH}}{n_{H_2SO_4}} = \dfrac{1}{1} = 1$ (b)

Xét tỉ số trên dựa vào lượng đầu bài cho :

$n_{NaOH} = 5 : 40 = 0,125$ (mol) ; $n_{H_2SO_4} = 4,9 : 98 = 0,05$ (mol)

$\dfrac{n_{NaOH}}{n_{H_2SO_4}} = \dfrac{0,125}{0,05} = 2,5$ (c)

So sánh và kết luận : Từ (a), (b), (c) ta thấy (c) > (a) > (b).

Vậy chỉ xảy ra phản ứng (1) và lượng NaOH dư. Do đó trong dung dịch thu được có hai hợp chất của Na là Na_2SO_4 và NaOH dư.

Tính theo phương trình : phải dựa vào *lượng chất có ít*, tức là lượng sẽ phản ứng hết.

Cụ thể :

$n_{Na_2SO_4} = n_{H_2SO_4} = 0,05$ mol, ứng với 7,1g

$n_{NaOH\ phản\ ứng} = 0,1$ mol

$n_{NaOH\ còn\ lại} = 0,125 - 0,1 = 0,025$ (mol), ứng với 1,0g NaOH.

TÓM TẮT CHƯƠNG I

CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Chất là tập hợp các tiểu phân có thành phần, cấu tạo, tính chất xác định và có thể tồn tại độc lập trong những điều kiện nhất định.

Chẳng hạn, Oxi (O_2) là một chất ; Benzen (C_6H_6) là một chất.

Chất mà các phân tử được cấu tạo bởi một loại nguyên tử được gọi là đơn chất.

Chẳng hạn : Ag, N_2, O_3,... là các đơn chất.

Chất mà các phân tử được cấu tạo bởi hai loại nguyên tử trở lên gọi là hợp chất.

Chẳng hạn : NaCl, $CaCO_3$, C_2H_5OH, H_2N-CH_2-COOH, ... là hợp chất.

Tập hợp các phân tử cùng loại gọi là nguyên chất.

Chẳng hạn khí hiđro (H_2) nguyên chất ; nước (H_2O) nguyên chất...

Tập hợp các phân tử khác loại gọi là hỗn hợp.

Chẳng hạn không khí là hỗn hợp rất nhiều loại khí trong đó N_2 và O_2 chiếm tỉ lệ lớn nhất.

Nguyên tử là hạt nhỏ nhất của một nguyên tố hoá học không thể bị phân chia về mặt hoá học.

Ví dụ : H, O, Cl, Na,...

Nguyên tử có hình dạnh một khối cầu có đường kính khoảng 10^{-8}cm. Tâm nguyên tử là hạt điện tích dương (có đường kính khoảng 10^{-12}cm).

Vỏ nguyên tử gồm các electron chuyển động xung quanh hạt nhân. Số đơn vị điện tích âm của vỏ bằng số đơn vị điện tích dương của hạt nhân. Nguyên tử trung hoà về điện.

Các loại nguyên tử mà hạt nhân có cùng số đơn vị điện tích dương (Z) là một nguyên tố hoá học. Chẳng hạn các loại nguyên tử $_8O^{16}$, $_8O^{17}$, $_8O^{18}$ cũng chỉ ứng với một nguyên tố là Oxi.

Phân tử là phần tử (hạt) nhỏ nhất của một chất có thể tồn tại độc lập mà vẫn giữ nguyên tính chất của chất đó.

Chẳng hạn phân tử Na ; H_2 ; O_3 ; H_2O ; CH_3COOH ;...

Các đơn chất khác nhau của một nguyên tố được gọi là các dạng thù hình của nguyên tố đó. Chẳng hạn nguyên tố Oxi có hai loại dạng thù hình thường gặp là Oxi (O_2), và Ozon (O_3).

Đồng phân là hiện tượng các chất có cùng công thức phân tử nhưng có cấu tạo khác nhau nên tính chất khác nhau. Các chất đó là các đồng phân.

Quy ước quốc tế: Một đơn vị khối lượng (nếu viết tắt 1đvkl hay 1u hay 1đvC) bằng 1/12 khối lượng một nguyên tử C^{12}, bằng $1,6605.10^{-24}$g.

Tỉ số giữa khối lượng một nguyên tử của một nguyên tố so với 1đvkl là khối lượng nguyên tử (hay nguyên tử khối) của nguyên tố đó, được kí hiệu là A.

Chẳng hạn H có A = 1,008 ; O có A = 15,999 ; ...

Tỉ số giữa khối lượng một phân tử của một chất so với 1đvkl là khối lượng phân tử (phân tử khối) của chất đó, được kí hiệu là M.

Chẳng hạn H_2 có M = 2,016 ; O_2 có M = 31,998 ; H_2O có M = 18,015; ...

Theo trên, khối lượng phân tử hay nguyên tử là khối lượng tương đối, không có thứ nguyên.

Số Avôgađrô là số nguyên tử C^{12} có trong 12 gam C^{12}; theo thực nghiệm, số Avôgađrô bằng $6,023.10^{23}$.

Ta nói : 1mol C^{12} có $6,023.10^{23}$ nguyên tử C^{12}.

Mở rộng, ta có : 1 mol hạt vật chất bất kì có $6,023.10^{23}$ hạt vật chất đó.

Chẳng hạn : 1 mol Na có $6,023.10^{23}$ nguyên tử Na ;

1 mol H_2O có $6,023.10^{23}$ phân tử H_2O ;

1 mol electron có $6,023.10^{23}$ electron ;

Khối lượng 1 mol hạt vật chất nào đó được gọi là khối lượng mol của hạt đó.

Khối lượng 1mol nguyên tử là khối lượng mol nguyên tử, kí hiệu là A.

Chẳng hạn A_H = 1,008g/mol ; A_O =15,999g/mol ;

Khối lượng 1 mol phân tử là khối lượng mol phân tử, kí hiệu là M.

Chẳng hạn M_{H_2} = 2,016g/mol ; M_{H_2O} = 18,015g/mol ;

Có biểu thức tính mol nguyên tử một chất j là A_j hay mol phân tử một chất j là M_j $A_j = \frac{m_j}{n_j}$ (I.1a) $M_i = \frac{m_i}{n_j}$ (I.1b)

HỆ ĐƠN VỊ

Một lượng vật chất được chỉ bằng trị số kèm theo đơn vị.

Lượng vật chất = Trị số . đơn vị (I.6)

Hệ SI

7 ĐẠI LƯỢNG VỚI ĐƠN VỊ TƯƠNG ỨNG :		
1. Độ dài	Kí hiệu *l*	Đơn vị đo met (m)
2. Khối lượng	m	Kilogam (kg)
3. Thời gian	t	Giây(sec) (s)
4. Cường độ dòng điện	I	Ampe (A)
5. Nhiệt độ, nhiệt động lực	T	Kelvin (K)
6. Lượng chất	n	Mol (mol)
7. Cường độ ánh sáng	Iv	Candela (cd)
2 ĐƠN VỊ BỔ SUNG :		
Góc phẳng	radian	(rad)
Góc khối (góc đặc)	steradian	(sr)

Trên đây là các đơn vị của hệ SI cơ sở. Các đơn vị dẫn suất từ hệ SI cơ sở đó được xác định phù hợp với các định luật vật lí giữa các đại lượng liên quan.

Chẳng hạn : Theo định luật 2 Niutơn, lực F được tính theo :

$$F = m.a$$

Trong hệ SI cơ sở, m có đơn vị kg ; a có đơn vị $m.s^{-2}$. Vậy lực F có đơn vị Niutơn (N):

$$1N = kg.m.s^{-2}$$

Đơn vị phi SI

Trong thực tế còn dùng các đơn vị khác hệ SI.

Chẳng hạn độ dài *l* theo Å thì 1Å = 10^{-10}m.

MỘT SỐ ĐỊNH LUẬT CƠ BẢN

Tổng khối lượng các chất tham gia phản ứng bằng tổng khối lượng các chất thu được sau phản ứng.

Chẳng hạn mang 5,4g Al với 10g S ở nhiệt độ thích hợp, hệ kín không có oxi, giả thiết phản ứng xảy ra hoàn toàn ; sau phản ứng vẫn thu về 5,4 +10 = 15,4 gam vật chất gồm15,0g Al_2S_3 và 0,4g S dư.

Một hợp chất hoá học dù được điều chế bằng cách nào cũng đều có thành phần không đổi.

Chẳng hạn H_2O có thể được điều chế bằng cách

– Đốt cháy H_2.

– Hoặc thực hiện phản ứng trung hoà.

– Hoặc đốt cháy metan CH_4.

– ...

H_2O thu được trên đều có thành phần $m_H : m_O = 1 : 8$.

Nếu hai nguyên tố hoá học tạo với nhau một số chất thì các lượng của một nguyên tố (mà các lượng đó) kết hợp với cùng một lượng nguyên tố kia tỉ lệ với nhau như các số nguyên.

Chẳng hạn	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
	$\frac{2}{1}$	$\frac{1}{1}$	$\frac{2}{3}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{2}{5}$
Hay	60 :	30 :	20 :	15 :	12

Ở nhiệt độ giống nhau, áp suất giống nhau, những thể tích bằng nhau của các chất khí khác nhau đều chứa số lượng phân tử như nhau.

Hay ở điều kiện tiêu chuẩn t° = 0°C hay T = 273,15K ; P = 1 atm, 1 mol khí bất kì đều chiếm thể tích 22,4 dm^3 (hay 22,4 lít).

Chẳng hạn, tại đktc 1,0 gam H_2 hay 22,0 gam CO_2 đều chiếm cùng thể tích là 11,2 lít.

CÔNG THỨC VÀ PHƯƠNG TRÌNH HOÁ HỌC

Một công thức hoá học gồm hai phần : kí hiệu nguyên tố hoá học và trị số (là số viết dưới chân bên phải kí hiệu đó).

Một công thức hoá học cho biết :

– Phân tử đó gồm nguyên tố nào, đơn chất hay lượng chất (ý nghĩa định tính).

– Phân tử đó có bao nhiêu nguyên tử của mỗi nguyên tố, từ đó tính được khối lượng phân tử (ý nghĩa định lượng).

Chẳng hạn

Na

Đơn chất natri.
Phân tử có 1 nguyên tử

O_3

Kí hiệu — Chỉ số

Đơn chất ozon. Phân tử có 3 nguyên tử

Kí hiệu

H_2SO_4

Chỉ số

(S chỉ có 1 nguyên tử nên không ghi).

Tính theo công thức là một bài toán cơ bản của hoá học.

Một phản ứng hoá học được biểu diễn bằng một phương trình hoá học

Một phương trình hoá học bao gồm ba phần :

– Kí hiệu công thức hoá học chất tham gia, chất tạo thành (phần định tính).

– Hệ số là số viết trước mỗi công thức hoá học cho biết lượng mỗi chất có trong phương trình đó (phần định lượng).

– Điều kiện phản ứng xảy ra (nếu có hoặc nếu cần).

Trong một số trường hợp trạng thái của chất (rắn hay lỏng hay khí) cũng được chỉ ra.

Với phương trình nhiệt hoá học còn có thêm năng lượng kèm theo phản ứng.

Thông thường, liên hệ giữa các chất tham gia (hay chất đầu) với chất tạo thành (sản phẩm) được chỉ thị bằng mũi tên → ; với cân bằng hoá học có **kí** hiệu $\rightleftharpoons$.

Mỗi phản ứng thường được biểu diễn bằng một phương trình hoá học với hệ số là số nguyên tối giản nhất.

Việc tìm hệ số các chất trong phản ứng hoá học gọi là lập phương trình cho phản ứng đó. Cơ sở để lập phương trình hoá học là :

– Tính chất hoá học của các chất.

– Định luật bảo toàn vật chất.

Chẳng hạn có



$$2SO_2(k) + O_2(k) \rightarrow 2SO_3 ; \qquad \Delta H = -96,14\ kJ.mol^{-1}$$

Tính theo phương trình hoá học là một bài toán cơ bản của hoá học. Khi tính theo phương trình hoá học, trước hết dùng hệ số các chất liên quan để tính theo số mol. Sau đó, nếu cần mới tính khối lượng, thể tích.

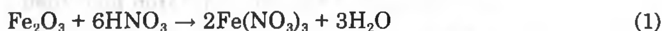
Chẳng hạn :

Ví dụ 1.4 : Hoà tan 3.2g Fe_2O_3 trong dung dịch HNO_3. Hãy tính :

+ Lượng muối được tạo thành.

+ Lượng HNO_3 (nguyên chất) đã lấy ; biết phải dùng dư 2% HNO_3 so với lượng vừa đủ phản ứng.

Theo đầu bài có phương trình hoá học :



$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$ (1)

Biết $M_{Fe_2O_3} = 160$ nên ban đầu có $n_{Fe_2O_3} = \dfrac{3,2}{160} = 0,02$ (mol)

+ Theo hệ số phương trình (1)

$$n_{Fe(NO_3)_3} = 2n_{Fe_2O_3} = 2\ .\ 0,02 = 0,04\ (mol)$$

Vậy $$m_{Fe(NO_3)_3} = 242.0,04 = 9,68\ (g)$$

+ Theo phương trình (1) : $n_{HNO_3\ cần} = 3n_{Fe(NO_3)_3} = 3.0,04 = 0,12$ (mol)

Phải lấy dư 2% lượng 0,12 mol trên, nên

$$n_{HNO_3\ cần} = \frac{0,12}{100}.102 = 0,1224\ (mol)$$

$$n_{HNO_3\ cần} = 63.0,1224 = 7,7112\ (g)$$

Tính theo công thức hoá học, tính theo phương trình hoá học là hai bài toán cơ bản nhất của hoá học, giữa hai bài toán này luôn có liên hệ.

BÀI TẬP

I.1. Thế nào là đơn chất? Hợp chất ? Nguyên chất? Hỗn hợp? (nêu ví dụ cụ thể cho mỗi trường hợp).

I.2. Câu nào đúng nhất trong số các câu khẳng định sau đây về kí hiệu H :

A. Chỉ nguyên tố hiđro

B. Chỉ phân tử hiđro

C. Chỉ một nguyên tử của nguyên tố hiđro

D. Chỉ đơn chất hiđro.

I.3. Nguyên tử được cấu tạo từ những loại hạt cơ bản nào? Hãy cho biết đặc điểm về điện tích, khối lượng mỗi loại hạt đó. Hãy cho biết số lượng mỗi loại hạt đó có trong a) Cl, Cl^- ; b) Na, Na^+ ; c) H_2O.

I.4. Thế nào là đồng phân cấu tạo, đồng phân không gian? Hãy nêu ví dụ minh họa.

I.5. a) Đơn vị khối lượng nguyên tử được viết tắt là đvkl hay u. 1 đvkl hay 1u ứng với bao nhiêu gam?

b) Tại sao gọi trọng lượng nguyên tử là khối lượng nguyên tử tương đối? (kí hiệu là A_r)?

1 nguyên tử ^{13}C ứng với bao nhiêu gam?

I.6. Hãy cho biết trọng lượng phân tử hay khối lượng phân tử (tương đối) của mỗi chất sau đây :

a) Oxi, ozon

b) Axit sunfuric

c) Muối kali pemanganat ($KMnO_4$).

I.7. Tìm số nguyên tử có trong 1,0 gam :

a) hiđro ; b) natri ; c) đồng ; d) bạc.

Có thể rút ra nhận xét tổng quát nào về sự liên hệ giữa một đơn vị hay một khối lượng xác định với số nguyên tử của các nguyên tố khác nhau?

I.8. a) Xếp theo thứ tự tăng số phân tử có trong 5,0gam mỗi chất sau : H_2O ; CH_3COOH ; CuO ; $Ca_3(PO_4)_2$.

b) Nêu nhận xét như ở bài tập I.7.

I.9*. Trong một oxit của nitơ, oxi chiếm 69,57% về khối lượng.

a) Hãy cho biết khối lượng phân tử, khối lượng mol phân tử của oxit đó.

b) Để xác định đúng hợp chất cần tìm phải thêm điều kiện nào? Hãy ghi lại đề bài và giải bài tập đó.

I.10. Tìm đương lượng của :

a) Cl trong mỗi công thức sau đây : HCl, $KClO_3$, $HClO_4$

b) $NaOH$; $Ca(OH)_2$; H_3PO_4

c) HCl ; H_2SO_4 ; H_3PO_4

d) $NaNO_3$; Na_2SO_4 ; $CaSO_4$; K_3PO_4 ; $Ca_3(PO_4)_2$

I.11. Tìm câu đúng nhất trong số các câu khẳng định sau :

A. Khối lượng mol phân tử của một chất cũng bằng đương lượng của chất đó.

B. Đương lượng của một axit bằng trọng lượng phân tử (của axit) chia cho H được thay thế trong phân tử axit đó.

C. Đương lượng của một bazơ bằng khối lượng mol phân tử (của bazơ) chia cho số nhóm OH có trong phân tử bazơ.

D. Đương lượng của một muối đúng bằng đương lượng của kim loại có trong phân tử muối đó.

I.12. Bơm 6,13*l* khí X vào bình kín đã hút hết không khí. Cân xong, thay thế thể tích khí X bằng đúng thể tích khí SO_2. Khối lượng bình SO_2 nặng hơn 5,0g. Tìm khối lượng mol phân tử của khí X. Biết thể tích khí đo ở 27,3°C, 1atm.

I.13. Ở cùng nhiệt độ và áp suất, khối lượng của cùng một thể tích khí Y nặng hơn khí CO_2 2 lần. Tìm khối lượng của 3,729 lít mỗi khí tại 1 atm và 30°C.

I.14. Cho một lượng muối kali sunfit (kí hiệu là A) tác dụng với lượng vừa đủ dung dịch H_2SO_4 thu được 4,4012 lít SO_2 ở 25°C, 1atm ; H_2O và muối kali sunfit (kí hiệu là B). Trong phản ứng này có tỉ lệ số mol A : B = 1 : 2. Tìm lượng H_2SO_4 nguyên chất, lượng K_2SO_3 đã dùng trong quá trình trên.

I.15*. Cho lượng chất A tác dụng hết với lượng dung dịch H_2SO_4 vừa đủ, tạo ra muối B, chất C và 7,458 lít khí D ở 1 atm, 30°C.

Ở cùng nhiệt độ và áp suất, tỉ khối hơi của D so với hiđro bằng 2,286 lần tỉ khối hơi của nitơ so với hiđro.

a) A, B, C, D là chất nào? Viết phương trình phản ứng cụ thể cho quá trình trên. Biết rằng trong phản ứng đó, các chất có hệ số như nhau, A có thể là một trong các chất K_2CO_3, K_2SO_3, $KHCO_3$, $KHSO_3$.

b) Hãy tính lượng : – H_2SO_4 và A đã dùng.

– B, C thu được.

I.16. Dùng 20,5 lít oxi vừa đủ đốt cháy hết một lượng hỗn hợp Y gồm hiđro, cacbon oxit, metan. Dẫn hỗn hợp khí thu được sau đốt cháy qua H_2SO_4 đậm đặc, thấy thể tích giảm mất 22 lít. Biết rằng hỗn hợp Y có tỉ khối hơi so với hiđro là 6,7. Các thể tích khí đo ở đktc.

a) Tìm thành phần phần trăm của hỗn hợp Y.

b) Nếu dẫn toàn bộ lượng CO_2 được tạo thành sau đốt cháy trên vào nước vôi trong dư thì thu được bao nhiêu gam kết tủa?

I.17*. Hỗn hợp A gồm hai muối Na_2CO_3 và K_2SO_3. Hoà tan một lượng hỗn hợp A này trong 200 ml H_2SO_4 2M được dung dịch B và 7,392 lít khí ở 1 atm và 27,3°C.

1. Tìm nồng độ ion của dung dịch B (dùng kí hiệu M^+ để chỉ cả hai cation Na^+ và K^+).

2. Có tìm được thành phần của hỗn hợp A không? Tại sao?

3. Lấy gấp đôi lượng hỗn hợp A đã dùng ở trên cho tác dụng từ từ có khuấy đều với 200 ml HCl 1M.

a) Dẫn khí thu được vào bình kín thể tích không đổi là 5 lít tại 54,6°C. Tìm áp suất khí trong bình đó.

b) Tìm nồng độ ion của dung dịch F thu được sau quá trình trên.

I.18. Hãy cho biết : a) Nội dung, ý nghĩa của công thức hoá học.

b) Các loại công thức hoá học thường dùng.

I.19. Cần đến những công thức nào để chỉ rõ một chất cụ thể? Hãy nêu ví dụ.

I.20. Phèn nhôm là muối kép kali–nhôm sunfat ngậm nước $Al_2(SO_4)_3.K_2SO_4.20H_2O$.

a) Hãy viết công thức đó gọn hơn và cho biết thế nào là muối kép?

b) Tìm % các nguyên tố có trong công thức đó?

I.21. Biết hoá trị của Fe bằng III ; Al bằng III ; nhóm PO_4 bằng III và SO_4 bằng II. Hãy lập công thức các muối đơn có thể có từ các nguyên tử và nhóm nguyên tử đã cho.

I.22. Tìm lượng H_2SO_4 nguyên chất vừa đủ để điều chế 2,4g muối $Fe_2(SO_4)_3$ từ các hợp chất tương ứng của Fe (III).

I.23. Trong một quá trình thu được cùng số mol H_2O và CO_2. Khối lượng hai chất đó khác nhau 36,4g. Hãy tính : a) số mol mỗi chất ; b) khối lượng từng nguyên tố C, H.

I.24. Phản ứng hoá học là gì? Có những loại phản ứng hoá học nào? Hãy nêu ví dụ cụ thể cho từng trường hợp.

I.25. Phương trình hoá học gồm những nội dung nào? Dựa vào đâu để xét đoán ý nghĩa định tính, định lượng của phương trình hoá học?

I.26. Lập phương trình hoá học cho mỗi phản ứng sau :

a) Hoà tan anhiđrit photphoric vào nước thu được axit photphoric.

b) Oxi hoá naphtalen ($C_{10}H_8$) bằng đồng (II) oxit ở nhiệt độ cao tạo ra khí cacbonic, hơi nước và đồng kim loại (đơn chất).

I.27. Tìm phương trình hoá học cho mỗi phản ứng sau :



a) $NO_2 + NaOH \rightarrow NaNO_3 + NaNO_2 + H_2O$



b) $Ca_3(PO_4)_2 + SiO_2 + C \rightarrow CaSiO_3 + CO + P$

I.28. Dùng lượng vừa đủ dung dịch chứa 10,95g HCl hoà tan 14,2g hỗn hợp $CaCO_3$, $MgCO_3$. Tìm thành phần hỗn hợp hai muối thu được sau quá trình trên.

I.29. Hoà tan 15,8 g hỗn hợp A gồm Na_2CO_3, K_2CO_3 và Na_2O bằng dung dịch HCl được 3,3 g khí CO_2 và dung dịch B. Cô cạn dung dịch B, thu được 22,025 g hỗn hợp C gồm hai muối khan. Tìm thành phần hỗn hợp A, hỗn hợp C.

I.30. Hoà tan hết 18,9 g hỗn hợp A gồm muối cacbonat axit và cacbonat trung tính của một kim loại kiềm bằng dung dịch HCl thu được dung dịch B và 3,36*l* CO_2 ở đktc.

a) Tìm % khối lượng của hỗn hợp A.

b) Tính lượng muối thu được trong dung dịch B.

I.31. Cho 8,3 g hỗn hợp A gồm hai rượu no đơn chức tác dụng hết với Na thu được 1,68*l* H_2 ở đktc. Tìm công thức dạng ROH của hai rượu đó. Biết chúng là đồng đẳng liên tiếp.

I.32. Hai nguyên tố hoá học X và Y ở điều kiện thường là chất rắn. Số mol của X có trong 8,4g nhiều hơn 0,15 mol so với số mol của Y có trong 6,4g. Biết rằng khối lượng mol nguyên tử của X nhỏ hơn khối lượng mol nguyên tử của Y là 8,0g.

a) Hãy cho biết kí hiệu hoá học của X, Y.

b) Trộn hai lượng chất trên rồi nung nóng tới nhiệt cao thích hợp, không có oxi. Tính lượng chất mới tạo thành sau khi nung.

I.33. Người ta dùng 480 kg than để đốt lò chạy máy. Sau khi làm nguội, thấy còn 48 kg than chưa cháy.

a) Tìm hiệu suất của sự cháy trên.

b) Dẫn toàn bộ lượng CO_2 tạo thành vào nước vôi trong dư, tính lượng $CaCO_3$ thu được.

Giả thiết than nói trên chỉ có C ; sự cháy qua một giai đoạn.

I.34. Một lượng vật chất hay một đại lượng vật lí phải được chỉ rõ bằng những nội dung nào? Hãy nêu ví dụ.

I.35. Hãy nêu tên, kí hiệu bảy đại lượng được chọn làm cơ sở của hệ SI. Mỗi đại lượng đó có đơn vị nào trong hệ SI?

I.36. Phân biệt khái niệm "Hệ đơn vị quốc tế (hệ SI) cơ sở với "Hệ SI dẫn xuất".

(Các bài đánh dấu * là bài có nội dung khó hơn các bài khác)

Chương II

MỘT SỐ VẤN ĐỀ TIỀN CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Mở đầu

Thành tựu to lớn của một số ngành khoa học, đặc biệt là toán học và vật lí vào cuối thế kỉ XIX, đầu thế kỉ XX tất yếu đưa đến sự xuất hiện của một lĩnh vực vật lí hoàn toàn mới lạ, đó là Cơ học lượng tử (viết tắt là CHLT). Đối tượng nghiên cứu của CHLT là thế giới vi mô. Những vấn đề học thuật nào rất gần với CHLT?

Chương này góp phần trả lời câu hỏi đó.

Về mặt phương pháp luận cũng có vấn đề đặt ra khi ta khảo sát thế giới vi mô.

Đối tượng nghiên cứu mới, nội dung khoa học mới đòi hỏi người học phải có cố gắng mới.

Mục tiêu

Thuyết lượng tử Plăng.

Lưỡng tính sóng hạt của ánh sáng.

Sóng vật chất Đơ Brơi.

Hệ thức bất định Haixenbec.

Cần chú trọng hơn vào ý nghĩa và kết quả vận dung các vấn đề trên.

Điều cần biết trước : Khái niệm về xác suất, vi phân, tích phân.

Chương này được dành để xét một số kết quả quan trọng góp phần khai sinh ra một lĩnh vực mới của vật lí học hiện đại là Cơ học lượng tử.

§1. THUYẾT LƯỢNG TỬ PLĂNG

1.1. Sơ lược về sự "khủng hoảng tử ngoại"

1. Quan niệm của cơ học cổ điển về tính chất của ánh sáng

Thuyết điện từ của Măcxoen là một trong những bộ phận quan trọng của Cơ học cổ điển.

Theo thuyết này, mỗi biến thiên của một điện từ trường (kí hiệu là $\vec{E}$) làm xuất hiện một từ trường đều biến thiên liên tục (kí hiệu là $\vec{B}$) và trái lại, mỗi biến thiên của từ trường đều $\vec{B}$ làm xuất hiện một điện trường $\vec{E}$ trong không gian bao xung quanh.

Như vậy, khi một điện tích dao động với tần số ν tạo ra một điện trường $\vec{E}$ thì điện trường này sẽ làm xuất hiện một từ trường biến thiên $\vec{B}$ có tần số đúng bằng tần số ν. Trường tổng hợp được tạo ra gọi là *trường điện từ*. Trường này được truyền đi trong không gian dưới dạng *sóng điện từ.*

Điện trường $\vec{E}$ có phương vuông góc với phương từ trường biến thiên $\vec{B}$. Cả hai phương đó đồng thời vuông góc với phương truyền của sóng điện từ.

Xuất phát từ sóng điện từ nêu trên, Măcxoen cho rằng sóng điện từ với tần số thích hợp phải đồng nhất với ánh sáng nhìn thấy. Nói cách khác *ánh sáng nhìn thấy có tính chất sóng điện từ.*

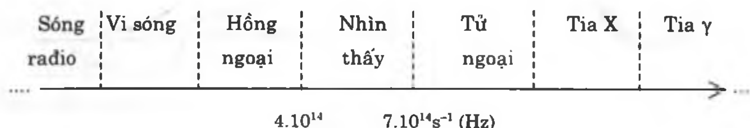
Dao động là một trong những dạng quan trọng nhất của chuyển động vật chất. Một vật thể dao động được gọi là dao động tử. Số dao động mà dao động tử thực hiện được trong 1 giây được gọi là tần số dao động ν.

Tần số ν có đơn vị s^{-1}(hay hec, Hz). Khoảng thời gian để dao động tử thực hiện được 1 dao động gọi là chu kì dao động T. Vậy có liên hệ :

$$\nu = \frac{1}{T} \text{ hay } T = \frac{1}{\nu} \text{ (T tính theo giây (s))}$$

Như trên vừa đề cập, ánh sáng là sóng điện từ. Tốc độ truyền sóng điện từ đó là c (trong chân không $c \approx 3.10^8$ m.s^{-1}). Quãng đường truyền được của sóng điện từ sau 1 chu kì T được gọi là bước sóng . Vậy $c = \frac{\lambda}{T} = \nu\lambda \rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda}$

Căn cứ vào độ lớn của tần số có thể chia dải sóng điện từ thành các vùng :



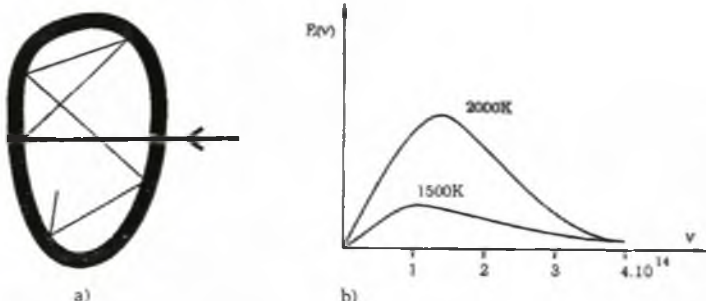
Tập hợp các sóng điện từ có tần số khác nhau được phân li gọi là quang phổ. Chẳng hạn quang phổ của vùng nhìn thấy bao gồm các sóng điện từ có tần số $\nu = 7.10^{14}s^{-1}$ (vùng tím hay vùng tử ngoại) đến $\nu = 4.10^{14}\ s^{-1}$. Ta thường nói quang phổ mặt trời (ánh sáng nhìn thấy) có bảy màu hay bảy sắc cầu vồng : đỏ, da cam, vàng, lục, lam, chàm, tím.

Liên hệ chặt chẽ với quang phổ nêu trên có định luật Kiếc Hôp : các nguyên tử hấp thụ những bước sóng mà chúng phát ra.

2. Sơ lược về sự "khủng hoảng tử ngoại"

Vật đen tuyệt đối là vật hấp thụ hoàn toàn năng lượng được truyền đến dưới dạng sóng điện từ. Một ví dụ về vật đen tuyệt đối là một quả cầu bằng đồng, bên trong rỗng được bôi đen hoàn toàn. Khi có một bức xạ truyền vào bên trong quả cầu qua một khe hay một lỗ hở nhỏ, do cấu tạo của quả cầu (hay bất cứ vật đen nào khác tương tự), bức xạ được truyền vào sẽ bị hấp thụ hoàn toàn (hình II.1a).

Sau khi hấp thụ toàn bộ năng lượng được truyền đến, vật đen tuyệt đối sẽ nóng lên. Cũng như bất cứ vật rắn nào khác, vật đen tuyệt đối bị nóng lên sẽ phát ra năng lượng dưới dạng sóng điện từ. Thực nghiệm cho thấy trong điều kiện đẳng nhiệt, đường cong phân bố năng lượng E (ν) theo tần số ν có dạng được mô tả ở hình II.1b.



HÌNH II.1. a) Bức xạ truyền đến cho vật tuyệt đối đen bị nó hấp thụ hoàn toàn

b) Đường cong đẳng nhiệt biểu diễn sự phụ thuộc của năng lượng E (ν) vào tần số (ν) do vật đen tuyệt đối phát ra.

Đường cong ở hình II.1b thu được bằng cách đo năng lượng vật đen tuyệt đối phát ra ở các khoảng cách khác nhau của tần số ν mà năng lượng đó bị lăng kính tán xạ.

Năng lượng E (ν) được phát ra trong một đơn vị thời gian, từ một đơn vị tiết diện của lỗ hổng. Các đường phân bố năng lượng E (ν) theo ν thu được như trên không phụ thuộc vào vật liệu, kích thước, hình dạng của vật đen tuyệt đối.

Trong kết quả thực nghiệm trên có hai vấn đề cần được giải đáp :

– Thứ nhất là khi nhiệt độ T càng cao thì E (ν) càng lớn. Theo định luật Xtêphan – Bônzơman, có :

$$E = k.T^4 \qquad \text{(II.1)}$$

k là hệ số tỉ lệ, là một hằng số. Nhiệt độ T biểu thị theo Kenvin (K).

Như vậy có sự phù hợp tốt giữa lí thuyết với thực nghiệm.

– Thứ hai là quan hệ giữa E (ν) với ν. Theo hình II.1b, ở bất cứ nhiệt độ nào thì khi $\nu \to 0$ hay $\nu \to \infty$ thì $E(\nu) \to 0$. Từ quan điểm của Cơ học cổ điển về tính liên tục của các đại lượng vật lí – nghĩa là các

đại lượng vật lí, trong đó có năng lượng, đều nhận giá trị bất kì – Rêlây đưa ra biểu thức

$$E(\nu) = \frac{2\pi kT}{c^2}\nu^2 \qquad \text{(II.2)}$$

Trong đó k là hằng số Bônzơman, c là tốc độ ánh sáng trong chân không, T là nhiệt độ (theo K), ν là tần số bức xạ.

Dễ dàng thấy từ (II.2) là khi $(\nu) \to 0$ thì $E(\nu) \to 0$. Như vậy Cơ học cổ điển giải thích được khía cạnh này.

Tuy nhiên nếu theo (II.2) thì khi $(\nu) \to \infty$, $E(\nu)$ cũng phải tiến tới ∞. Điều này trái ngược hoàn toàn với thực nghiệm.

Như vậy quan niệm của Cơ học cổ điển về tính liên tục của năng lượng E đã không giải thích được kết quả thực nghiệm về bức xạ của vật đen tuyệt đối ở trường hợp tần số tương ứng với vùng tử ngoại (trở đi). Người ta coi đây là sự "khủng hoảng tử ngoại".

1.2. Thuyết lượng tử Plăng

Để thoát khỏi "khủng hoảng tử ngoại", năm 1900 nhà Vật lí học người Đức là Mac Plăng đưa ra quan niệm mới, ngược với quan điểm của Cơ học cổ điển về tính liên tục của năng lượng. Quan niệm này về sau được gọi là thuyết lượng tử Plăng.

Một dao động tử dao động với tần số ν chỉ có thể phát ra hay hấp thụ năng lượng theo từng đơn vị nguyên vẹn, từng lượng gián đoạn, được gọi là lượng tử năng lượng. Lượng tử năng lượng đó tỉ lệ thuận với tần số của dao động,

$$\varepsilon = h\nu \qquad \text{(II.3)}$$

h là hệ số tỉ lệ, ngày nay gọi là hằng số Plăng

$$h = 6{,}625.10^{-34}\ \text{J.s}$$

Bài tập áp dụng II.1

Tại sao hằng số Plăng h có thứ nguyên [năng lượng].[thời gian] ?

Trả lời : Từ (II.3) ta có $h = \varepsilon / \nu$

Mặt khác đã biết ở trên là $\nu = 1/T$

Vậy $h = \varepsilon T$. Biểu thức này cho thấy h phải có thứ nguyên [năng lượng].[thời gian].

Tính chất gián đoạn của năng lượng được gọi là tính chất lượng tử hoá của năng lượng. Sự lượng tử hoá đó không chỉ riêng của năng lượng mà chung của các đại lượng vật lí. Theo góc độ này ta thấy rõ rằng Thuyết lượng tử Plăng góp phần quan trọng cho sự khai sinh một lĩnh vực Vật lí học hiện đại : Cơ học lượng tử.

Theo Thuyết lượng tử Plăng, một dao động tử dao động với tần số ν phải có năng lượng bị lượng tử hoá E với các lượng gián đoạn nguyên lần ε lượng tử tác dụng, nghĩa là

$$0,\ h\nu,\ 2h\nu, \ldots\ nh\nu \qquad \text{(II.4a)}$$

ta có thể biểu diễn một cách tổng quát E theo công thức

$$E = nh\nu \ ; \text{ với } n = 0 \ ; 1 \ ; 2 \ ; \ldots \qquad \text{(II.4b)}$$

Bài tập áp dụng II.2

Một bức xạ sóng điện từ có tần số $\nu = 3{,}7717.10^{14}\ s^{-1}$.

Tìm năng lượng do bức xạ đó tạo ra với n = 1 ; 2 ; 3. Xét 1 vi hạt và 1 mol vi hạt đó.

Trả lời : Với 1 vi hạt, ta có $E = nh\nu$

Với 1 mol vi hạt, ta có $E_{mol} = N_A E = 6{,}023.10^{23}\ nh\nu$

Thay số, ta được :

Với $n = 1 \rightarrow E \approx 2{,}49875.10^{-19}$ J

$E_{mol} \approx 1{,}505.\ 10^5$ J. mol^{-1}

$n = 2 \rightarrow E \approx 4{,}9975.10^{-19}$ J

$E_{mol} \approx 3{,}010.\ 10^5$ J. mol^{-1}

$n = 3 \rightarrow E \approx 7{,}49625.10^{-19}$ J

$E_{mol} \approx 4{,}515.\ 10^5$ J. mol^{-1}

Về sau, khi xét đầy đủ hơn các khía cạnh, cơ học lượng tử cho biểu thức tính năng lượng E bị lượng tử hoá là

$$E = \left(\frac{1}{2} + n\right)h\nu \text{ với } n = 0\ ;\ 1\ ;\ 2\ ;...$$

Như vậy, khi n = 0, ta có $E = E_0 = \frac{1}{2}h\nu$. đó là năng lượng dao động điểm "không" của dao động tử. Điều này có nghĩa là ở trạng thái nghỉ hay trạng thái nguyên thuỷ, dao động tử vẫn có năng lượng khác không.

Từ quan niệm lượng tử hoá năng lượng của mình, Plăng đưa ra biểu thức liên hệ giữa năng lượng E (ν) với tần số ν

$$E(\nu) = \frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad \text{(II.5)}$$

Áp dụng biểu thức này trong trường hợp ν rất lớn, khi $\nu \to \infty$, thì $E(\nu) \to 0$. Kết quả này phù hợp với kết quả thực nghiệm khảo sát năng lượng bức xạ của vật đen tuyệt đối. Nói cách khác đã thoát khỏi "khủng hoảng tử ngoại".

Khai triển số mũ trong (II.5) theo chuỗi Taylo ta được

$$-1 + e^{h\nu/kT} = -1 + 1 + h\nu/kT + h^2\nu^2/2k^2T^2 + ...$$

Chuỗi này đạt tới hν/kT khi h→ 0. Vậy

$$\frac{2\pi h}{c^2} \cdot \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1} \to \frac{2\pi kT}{c^2}\nu^2 \text{ khi } h \to 0$$

Mà $\frac{2\pi kT}{c^2}\nu^2$ có được khi xuất phát từ Cơ học cổ điển. Do đó người ta có thể nói: *Cơ học cổ điển là một trường hợp riêng của Cơ học lượng tử khi hằng số Plăng h → 0.*

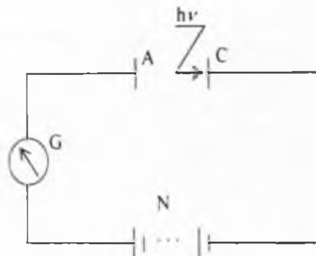
§2. LƯỠNG TÍNH SÓNG – HẠT CỦA ÁNH SÁNG

2.1. Thuyết Anhxtanh về tính chất hạt của ánh sáng

1. Hiệu ứng quang điện

Hiệu ứng quang điện là hiện tượng bứt các electron khỏi bề mặt kim loại (hoặc chất bán dẫn) do tác dụng của ánh sáng, (hoặc tác dụng của bức xạ).

Hình II.2. trình bày sơ đồ bố trí các thiết bị trong thực nghiệm khảo sát hiện tượng quang điện. Thiết bị gồm các phần : hai điện cực A và C, điện kế G, nguồn bức xạ hν, nguồn điện N.



HÌNH II.2. Sơ đồ để khảo sát bằng thực nghiệm hiệu ứng quang điện

Hai điện cực được chế tạo bằng kim loại hoặc chất bán dẫn, được đặt xa nhau tới mức cần thiết và cùng trong 1 ống có áp suất khí rất thấp (độ chân không cao) để cách điện.

Chiếu bức xạ có tần số ν đủ lớn vào điện cực C, các electron bị bứt khỏi bề mặt và chuyển dời về điện cực A với vận tốc ban đầu v_0 : có hiệu ứng quang điện xuất hiện. Điện kế G cho biết cường độ dòng điện trong mạch đã được đóng kín nhờ hiệu ứng quang điện đó.

Khi điện cực A được nối với cực dương (+), còn điện cực C được nối với cực âm (–) của nguồn ngoài, electron bị bứt khỏi bề mặt điện cực C chuyển dời về A sẽ được tăng tốc (tốc độ v lớn hơn tốc độ đầu v_0). Trái lại, nếu A được nối với cực (–), C lại được nối với cực (+), thì electron bị bứt ra đó sẽ bị kìm hãm chuyển động ($v < v_0$).

Nếu thay đổi điện thế U của nguồn ngoài N sao cho công điện bằng động năng ban đầu của electron

$$eU = \frac{1}{2}mv_0^2$$

các electron đã bị bứt ra sẽ không chuyển dời qua A.

Trong số các kết quả thu được từ hiệu ứng quang điện, có một kết quả đáng chú ý : tốc độ cực đại của sự bứt electron khỏi bề mặt điện cực C – tức là số electron nhiều nhất thoát ra khỏi bề mặt điện cực C trong một đơn vị thời gian – chỉ phụ thuộc và tần số của bức xạ chiếu vào bề mặt điện cực C.

Thuyết sóng về ánh sáng dựa trên thuyết điện từ của Măcxoen không giải thích được kết quả đó.

2. Thuyết Anhxtanh về tính chất hạt của ánh sáng

Dựa trên cơ sở thuyết lượng tử Plăng, năm 1906 Anhxtanh nêu ra quan niệm mới về tính chất của ánh sáng :

Ánh sáng là dòng các hạt vật chất được gọi là photon (hay quang tử hoặc lượng tử ánh sáng) mà mỗi photon đó có một lượng tử năng lượng $\varepsilon = h\nu$.

Nội dung đó về sau được gọi là thuyết Anhxtanh về tính chất hạt của ánh sáng hay thuyết lượng tử ánh sáng.

Vận dụng quan niệm đó của mình vào hiệu ứng quang điện, Anhxtanh cho rằng khi kim loại hấp thụ toàn bộ bức xạ chiếu vào thì năng lượng toàn phần của photon, tức là các lượng $h\nu$, được chuyển cho electron thích hợp trên bề mặt kim loại. Năng lượng đó được dùng một phần là $h\nu_0$ để thắng thềm thế năng trên bề mặt kim loại, phần còn lại sẽ truyền cho electron đó một động năng ban đầu với vận tốc v_0. Ta có phương trình Anhxtanh :

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv_0^2 \qquad \text{(II.6)}$$

Trong đó : h là hằng số Plăng, m là khối lượng electron, ν là tần số ánh sáng hay bức xạ chiếu vào.

ν_0 là một hằng số đối với mỗi kim loại ở điều kiện xác định. *ν_0 được gọi là ngưỡng quang điện.* Ngưỡng quang điện thường được biểu thị theo

thứ nguyên năng lượng – tức là cả lượng $h\nu_o$. Lúc đó ngưỡng quang điện được coi là công thoát electron, đặc trưng cho từng kim loại.

Như vậy rõ ràng là tốc độ cực đại của sự bứt electron khỏi bề mặt kim loại chỉ phụ thuộc vào tần số ν của ánh sáng chiếu vào.

Hiệu ứng quang điện là cơ sở của tế bào quang điện. Trong tế bào quang điện, điện cực C được nối với cực âm (–) của nguồn ngoài và được gọi là catôt ; điện cực A được nối với cực dương (+) và được gọi là anôt. Tế bào quang điện có rất nhiều ứng dụng.

Hiệu ứng quang điện còn được ứng dụng để xác định hằng số Plăng h bằng thực nghiệm. Từ (II.6) ta có

$$\frac{1}{2}mv_o^2 = h\nu - h\nu_o = eU$$

hay $$\nu = \frac{e}{h}U + \nu_o$$

Từ kết quả khảo sát bằng thực nghiệm sẽ xây dựng được đường liên hệ bậc nhất của ν và U. Hệ số góc của đường thẳng đó bằng e/h cho phép xác định chính xác giá trị của h.

Bài tập áp dụng II.3

Biết trị số ngưỡng quang điện của Cs là $4,7.10^{14}$; Zn là $10,4.\ 10^{14}$ (theo đơn vị s^{-1}).

a. Ánh sáng nhìn thấy có tần số từ 4.10^{14} đến 7.10^{14} (s^{-1}) có thể gây hiệu ứng quang điện cho kim loại nào?

b. Dùng bức xạ ban đầu có tần số $\nu = 2.10^5\ s^{-1}$. Tìm tốc độ đầu v_0 của electron nếu dùng lần lượt các kim loại trên làm tế bào quang điện.

c. Khi tính số hiệu ở câu b. đã phải chấp nhận sự gần đúng nào?

Trả lời :

a. Vùng hồng ngoại (đỏ) với $\nu \approx 4\ .\ 10^{14}s^{-1}$ không có tác dụng quang điện với các kim loại đã cho. Các vùng sau đó đều có tác dụng với Cs.

Tất cả các vùng của ánh sáng nhìn thấy đều không có tác dụng quang điện với Zn.

b. Từ (2.6), biến đổi thích hợp ta có biểu thức tính

$$v_o = \sqrt{\frac{2h(\nu - \nu_o)}{m}}$$

Chú ý bài toán đơn vị của các đại lượng.

Đáp số : Với Cs có $v_o \approx 1{,}4915 \,.\, 10^6$ m/s

Với Zn có $v_o \approx 1{,}1815 \,.\, 10^6$ m/s

c. Đã chấp nhận gần đúng là : khi 1 electron nhận năng lượng $h\nu$ thì lượng $h\nu$ này không bị san sẻ cho electron lân cận.

Thuyết hạt về tính chất ánh sáng cũng giải thích được hiệu ứng Compton.

2.2. Lưỡng tính sóng – hạt của ánh sáng

Theo tiến trình lịch sử phát triển của khoa học đã ra đời các thuyết khác nhau về tính chất ánh sáng, trong đó có hai thuyết vừa xét. Tuy nhiên, thuyết điện từ của Măcxoen chỉ giải thích được các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa của ánh sáng mà không giải thích được hiệu ứng quang điện và hiệu ứng Compton của ánh sáng. Trái lại, thuyết hạt của Anhxtanh giải thích được hiệu ứng quang điện và hiệu ứng Compton của ánh sáng nhưng lại không giải thích được các hiện tượng nhiễu xạ, giao thoa của ánh sáng.

Năm 1924, nhà bác học Pháp là Lui đơ Brơi đã thống nhất hai thuyết trên, cho rằng *ánh sáng vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt*. Đó là lưỡng tính sóng – hạt hay tính nhị nguyên sóng – hạt của ánh sáng.

Theo Lui đơ Brơi, trong tính chất hạt đã có tính chất sóng vì trong biểu thức của lượng tử năng lượng đã bao hàm cả tần số dao động. Nếu ta chú ý liên hệ giữa bước sóng với tần số dao động của photon thì sẽ có :

$$\varepsilon = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \qquad \text{(II.7)}$$

Mặt khác, theo thuyết tương đối của Anhxtanh, photon chuyển động với vận tốc c thì biểu thức tính năng lượng đó có thể viết :

$$\varepsilon = mc^2 \qquad \text{(II.8)}$$

Kết hợp hai biểu thức đó, ta có :

$$\varepsilon = mc^2 = h\frac{c}{\lambda} \rightarrow cm = \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(II.9)}$$

Tích số mc chính là xung lượng của photon đang xét, nghĩa là

$$p = cm = \frac{h}{\lambda} \rightarrow p = \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(II.10)}$$

Xung lượng p biểu thị tính chất hạt của photon, λ (hay ν) biểu thị tính chất sóng của photon. Do đó ta có thể nói phương trình (II.10) biểu thị sự thống nhất tính chất sóng – hạt của ánh sáng.

Bài tập áp dụng II.4

Hãy tính năng lượng, xung lượng p của photon ở vùng ánh sáng xanh ($\nu = 6{,}66.10^{14}\,s^{-1}$) của bảy sắc cầu vồng.

Trả lời :

Ta có $\varepsilon = h\nu = 6{,}625.10^{-34}J.s.\ 6{,}66.10^{14}\,s^{-1}$

$\varepsilon \approx 4{,}41225.10^{-19}J$

Đã có $p = \dfrac{h}{\lambda}$ và $\lambda = \dfrac{c}{\nu}$ nên $p = h\dfrac{\nu}{c}$ (hay từ $\varepsilon = mc^2$ và $p = mc$),

$$p = \frac{6{,}625\ .\ 10^{-34}\,kg\ .\ m^2\ .\ s^{-2}\ .\ s\ .\ 6{,}66.\ 10^{14}s^{-1}}{3.10^8ms^{-1}}$$

Vậy $p \approx 1{,}47075.10^{-27}kg.m.s^{-1}$.

Bài tập áp dụng II.5

Ý kiến sau đây đúng hay sai? Tại sao?

"Photon là một loại hạt cơ bản nên nó phải có khối lượng m cố định"

Trả lời : Từ hệ thức $p = cm = \dfrac{h}{\lambda}$, ta có $m = \dfrac{h}{c}.\dfrac{1}{\lambda}$

m là khối lượng photon. Trong biểu thức đó, h và c là các hằng số đã biết nên ta có

$$m = \frac{6.625\ .\ 10^{-34}\,kg\ .\ m^2\ .\ s^{-2}\ .\ s}{3.10^8ms^{-1}}.\frac{1}{\lambda}$$

(chú ý thứ nguyên của λ)

$$m \approx 2,21 \cdot 10^{-42} \cdot \frac{1}{\lambda} \text{ (kg)}$$

Như vậy khối lượng m của photon có trị số phụ thuộc vào trị số bước sóng λ. Không thể nói như trên được.

Cụ thể với ánh sáng xanh ta đã xét trong bài tập áp dụng II.4, khối lượng photon m sẽ xấp xỉ bằng $4,911.10^{-36}$ kg.

Lưỡng tính sóng hạt hay tính chất nhị nguyên sóng hạt không chỉ của ánh sáng mà là tính chất chung của các vi hạt vật chất khác, trong đó có electron, proton, nơtron,...

§3. SÓNG VẬT CHẤT ĐƠ BRƠI

3.1. Giả thuyết đơ Brơi

Sau kết quả của nhiều khảo cứu, năm 1924 nhà Vật lí học người Pháp là Lui đơ Brơi đưa ra giả thuyết cho rằng mỗi vật phải liên hệ với một sóng phẳng, chuyển động của vật đó phải được phản ánh trong chuyển động của sóng tương ứng. Giả thuyết đó về sau được phát biểu gọn hơn là :

Sự chuyển động của một hạt vật chất bất kì đều phải liên kết với một sóng vật chất.

Sóng vật chất đó được gọi là sóng liên đới với hạt.

Các đặc trưng của sóng là bước sóng λ, tần số ν. Theo giả thuyết đơ Brơi, các đại lượng đó phải được xác định qua các đại lượng đặc trưng của hạt là năng lượng E và xung lượng p như sau :

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \qquad \text{(II.11)}$$

$$\nu = \frac{E}{h} \qquad \text{(II.12)}$$

Trong đó m là khối lượng của hạt vật chất đang xét ; v là vận tốc chuyển động của hạt, h là hằng số Plăng.

Đó là *các hệ thức đơ Brơi.*

Về hình thức, các hệ thức trên viết ngược với các hệ thức Anhxtanh về bản chất hạt của ánh sáng (xem (II.7) và (II.10)). Đó có thể là do khi xét ánh sáng, Anhxtanh đưa tính chất hạt sau khi thừa nhận tính chất sóng, còn ở đây có thứ tự ngược lại. Cần lưu ý ở đây kí hiệu năng lượng là E khác kí hiệu ở trên khi xét ánh sáng để lưu ý điểm khác nhau giữa hạt ánh sáng là photon với hạt vật chất nói chung. Theo thuyết tương đối Anhxtanh, giữa khối lượng m với vận tốc v của một vật thể nói chung có liên hệ

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

Trong đó c là vận tốc ánh sáng trong chân không, m_0 là khối lượng nghỉ của vật thể. Như vậy, vật thể hay hạt vật chất nói chung không thể có vận tốc chuyển động v bằng vận tốc photon. Hạt vật chất có khối lượng nghỉ m_0 khác không nhưng photon lại có khối lượng nghỉ m_0 bằng không.

Sóng vật chất đơ Brơi là sóng phẳng đơn sắc được mô tả bởi phương trình

$$\psi(r, t) = \psi_0 \, e^{-\frac{2\pi i}{h}(Et - pr)} \qquad \text{(II.13)}$$

Trong đó :

$\psi(r, t)$ (đọc là pxi r, t) là hàm của biến số toạ độ r và thời gian t ;

ψ_0 (đọc là pxi không) là biên độ của sóng vật chất đơ Brơi ;

i là đơn vị ảo ($i = \sqrt{-1}$) ;

e là cơ số logarit tự nhiên (logarit Nêpe), e = 2,7183 ;

π là số pi ; h là hằng số Plăng.

Sóng phẳng đơn sắc đơ Brơi chỉ ứng đúng với điều kiện $-\infty < r < \infty$; $-\infty < t < \infty$, nghĩa là chỉ ứng đúng với các dao động kéo dài vô tận về thời gian và lấp đầy toàn bộ không gian. Như vậy sóng này chỉ là sóng toán học, giả định, có tính chất lí tưởng.

Các sóng thực bị giới hạn về không gian và thời gian. Do đó một sóng thực bất kì luôn được biểu thị bằng một tập hợp xác định các sóng phẳng đơn sắc. Tập hợp đó được gọi là nhóm sóng hay bó sóng. Các sóng đơn sắc phẳng có số sóng khác rất ít so với một trị số sóng trung bình mới tạo ra được *bó sóng*. Đã chứng minh được rằng *đối với sóng vật chất đơ Brơi, khi hạt chuyển động với vận tốc v << c (c là vận tốc ánh sáng) thì vận tốc v đó của hạt cũng bằng vận tốc của bó sóng liên đới với hạt*. Cần lưu ý là bó sóng chỉ đặc trưng cho chuyển động của hạt chứ không phải bản chất của hạt. Nói cách khác, sóng là một tính chất của hạt, và chỉ là tính chất của hạt mà thôi.

3.2. Sóng vật chất đơ Brơi với electron

Như trên đã khẳng định, tính chất sóng là tính chất chung của các hạt vật chất như electron, proton, nơtron, nguyên tử, phân tử.

Hãy xét một số điểm chủ yếu về hạt electron.

Tiến hành thử nghiệm sau : Gia tốc từng electron riêng rẽ bằng một điện trường cố định rồi cho *lần lượt từng electron* bay qua một lỗ nhỏ được khoét trên màn chắn. Sau khi qua lỗ, electron này tới đập vào một tấm kính ảnh và gây ra một vệt đen tại chỗ đập vào. Quan sát kết quả trên với nhiều electron, ta thấy trên kính ảnh :

Có các miền electron tới đập vào tạo thành các vòng đồng tâm có bề rộng xác định.

Có các miền electron không đập tới được gọi là các miền cấm; các miền cấm này cũng có dạng vành đồng tâm với chiều rộng xác định.

Hai hệ vành đồng tâm đó xếp xen kẽ nhau.

Khi làm thí nghiệm không phải với từng electron riêng rẽ như trên mà bằng các chùm hẹp e, Đavison và Gecmơ cũng thu được kết quả tương tự. Đó là *kết quả thu được do hiện tượng nhiễu xạ electron*. Hình ảnh thu được do nhiễu xạ electron gây ra tương tự hình ảnh thu được do

nhiễu xạ ánh sáng. Dưới đây là ảnh chụp hình ảnh thu được do nhiễu xạ e trên bột NaCl.



HÌNH II.3. Ảnh thu được do nhiễu xạ electron trên bột NaCl

Các kết quả thực nghiệm đó khẳng định rằng *electron* – một loại hạt vật chất – *có tính chất sóng*. Tính chất sóng thể hiện ở từng electron riêng rẽ cũng như ở chùm electron.

Đavison và Gecmơ còn làm thí nghiệm về sự tán xạ electron bằng cách cho một chùm hẹp electron được phát ra từ súng phóng tới đập vào tinh thể niken, chùm electron đó bị tán xạ về mọi phía. Kết quả thu được từ thực nghiệm này giúp làm sáng tỏ tính chất sóng của một loại hạt vật chất là electron.

Bây giờ ta hãy tính bước sóng đơ Brơi của electron. Khi một electron chuyển động với vận tốc v do tác dụng của điện trường được tạo ra bởi hiệu điện thế U thì động năng của nó được tính :

$$\frac{1}{2}mv^2 = eU$$

Tính được bước sóng λ của sóng vật chất đơ Brơi liên đới với electron đang chuyển động

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2meU}} = \frac{12,25}{\sqrt{U}} \qquad \text{(II.14)}$$

Trong đó U biểu thị theo von, λ biểu thị theo angstrom (Å). Chẳng hạn electron chuyển động với năng lượng 150 eV thì sóng vật chất đơ Brơi tương ứng có bước sóng λ = 1 Å, nếu với năng lượng 1,0 eV thì có tương ứng λ = 12,25 Å,...

3.3. Ý nghĩa vật lí của sóng vật chất đơ Brơi

Electron – một hạt vật chất – thể hiện tính chất sóng, nên cần đối chiếu electron với một trường sóng nào đó. Biên độ của trường sóng đó được gọi là *hàm sóng*. Hàm sóng đó phụ thuộc vào toạ độ khái quát q và thời gian t nên được viết hàm sóng $\psi(q, t)$; nếu q là toạ độ Đêcac thì hàm sóng được viết là $\psi(x, y, z, t)$.

Măc Bocnơ là người đầu tiên nêu ra ý nghĩa vật lí (hay ý nghĩa đoán nhận) của hàm sóng $\psi(q, t)$ như sau :

Đại lượng $|\psi(q, t)|^2$ dV hay $\psi^*(q, t)$ $\psi(q, t)$dV tỉ lệ với xác suất tìm thấy hạt ở thời điểm t trong một thể tích vô cùng nhỏ dV lân cận quanh toạ độ q (bao quanh toạ độ q).

Kí hiệu xác suất đó là dW, ta có

$$dW \sim |\psi(q, t)|^2\, dV \text{ hay } dW \sim \psi^*(q, t)\, \psi(q, t)dV \qquad \text{(II.15)}$$

Kí hiệu $|\psi(q, t)|^2$ được đọc là bình phương mođun của hàm sóng pxi q, t. Kí hiệu $\psi^*(q, t)$ (đọc là pxi sao q, t) chỉ hàm liên hợp phức của hàm $\psi(q, t)$ nếu hàm $\psi(q, t)$ này là hàm phức. Hàm phức là hàm có đơn vị ảo $i = \sqrt{-1}$ trong biểu thức của nó.

Từ (II.15) ta có

$$\frac{dW}{dV} = |\psi(q,t)|^2 \text{ hay } \frac{dW}{dV} = \psi^*(q,t)\psi(q,t) \qquad \text{(II.16)}$$

$|\psi(q, t)|^2$ hay $\psi^*(q, t)$ $\psi(q, t)$ biểu thị xác suất tìm thấy hạt ở thời điểm t tại một vị trí hay một điểm trong không gian có toạ độ q, nên được gọi là *hàm mật độ xác suất* hay gọi tắt là mật độ xác suất.

Như vậy, sóng vật chất đơ Brơi mô tả một cách thống kê chuyển động của hạt, nghĩa là thông qua hàm sóng – hay thông qua bình phương mô đun hàm sóng – chỉ biết được khả năng hay xác suất tìm thấy hạt tại một vị trí nào đó trong không gian ứng với toạ độ q tại thời điểm t.

Đây cũng là một điểm trong số các điểm khác nhau cơ bản về mô tả chuyển động của hạt giữa Cơ học lượng tử với Cơ học cổ điển.

§4. HỆ THỨC BẤT ĐỊNH HAIXENBEC

4.1. Nội dung

Như vừa được xét ở trên, electron – một tập hợp các hạt hay một hạt riêng rẽ – luôn có một sóng vật chất, sóng đơ Brơi, liên đới. Một sóng bất kì không có quỹ đạo dưới dạng hình học thông thường. Như vậy *khái niệm quỹ đạo hoàn toàn không có ý nghĩa trong việc mô tả chuyển động của electron hay một vi hạt bất kì*. Do đó *electron hay một vi hạt không đồng thời có được giá trị chính xác của toạ độ và xung lượng ở một trạng thái*. Điều này có nghĩa là nếu đo đồng thời toạ độ q (xác định vị trí của electron)với xung lượng p (hay vận tốc v) liên hợp với toạ độ q, thì độ bất định hay độ không chính xác của hai đại lượng đó liên hệ với nhau theo hệ thức

$$\Delta q.\ \Delta p \geq \hbar \qquad \text{(II.17)}$$

Đây là *hệ thức bất định Haixenbec*

Xét toạ độ Đêcac, ta có :

Nếu q là toạ độ i (i = x ; y ; z) thì xung lượng p liên hợp với toạ độ q là p_i (với $i = x \rightarrow p_i = p_x$; $i = y \rightarrow p_i = p_y$; $i = z \rightarrow p_i = p_z$). Hệ thức bất định Haixenbec cho từng trường hợp cụ thể là :

$$\Delta x.\ \Delta p_x \geq \hbar \qquad \text{(II.17a)}$$

$$\Delta y.\ \Delta p_y \geq \hbar \qquad \text{(II.17b)}$$

$$\Delta z.\ \Delta p_z \geq \hbar \qquad \text{(II.17c)}$$

(với $\hbar = h/2\pi$)

Kí hiệu Δj chỉ độ bất định (hay độ không xác định) của đại lượng j.

Nếu Δj lớn nghĩa là đại lượng j có độ bất định cao, tức là trị số của j khó xác định.

Trái lại Δj bé nghĩa là đại lượng j có độ bất định thấp, tức là dễ có khả năng xác định được đại lượng j.

Nếu $\Delta j = 0$ chứng tỏ rằng đại lượng j hoàn toàn được xác định. Theo (II.17), ta thấy không thể có đồng thời cả Δq lẫn Δp đều bằng 0. Điều này có nghĩa là :

Không thể xác định được đồng thời toạ độ và xung lượng liên hợp chính tắc với tọa độ đó trong một trạng thái chuyển động của electron (cũng như vi hạt bất kì).

Bài tập áp dụng II.6

Một hạt có đường kính vào cỡ 1 micron, khối lượng 10^{-10} g. Hạt chuyển động Braonơ với vận tốc vào khoảng 10^{-4} cm/s. Giả thiết phép đo toạ độ đạt mức chính xác vào khoảng 1% kích thước hạt. Có thể xem hạt đó là vi hạt (như electron) được hay không ? Hãy giải thích cụ thể.

Trả lời :

Nếu một hạt mà xác định được cả toạ độ và vận tốc, (tức xung lượng) của hạt ở một trạng thái chuyển động thì không thể xem nó là hạt vi mô. Hãy xét cụ thể :

Kí hiệu đường kính hạt là x, có $x = 1\mu m = 10^{-6}$ m

nên $\Delta x = 1\%.x = 10^{-6}.\ 10^{-2}m = 10^{-8}m$.

Đã có $m = 10^{-10}g = 10^{-13}kg$;

$\hbar = h/2\pi = 6,625.\ 10^{-34}$ J.s/3,14.2 = $1,05.10^{-34}$ J.s

Theo (II.17a) ta có :

$$\Delta v_x \approx \frac{\hbar}{m\Delta x}$$

Thay số vào, ta có :

$$\Delta v_x \simeq \frac{1,05.10^{-34}\ kg\ .\ m^2\ .\ s^{-1}}{10^{-13}\ kg\ .\ 10^{-8} m} \simeq 1,05.\ 10^{-13}\ m/s$$

$$\Delta v_x \approx 1,05.10^{-13} cm/s << v \approx 10^{-4} cm/s$$

Vận tốc chuyển động của hạt này có sai số rất nhỏ so với chính trị số của vận tốc đó. Điều này có ý nghĩa là vận tốc (hay xung lượng) của hạt

cũng được xác định hoàn toàn như toạ độ. Vậy hạt này là hạt vĩ mô chứ không phải vi hạt.

Bài tập áp dụng II.7

Giả thiết rằng phép đo toạ độ x của electron có độ chính xác vào khoảng 10^{-3} đường kính nguyên tử (khoảng 10^{-8}cm). Có thể xác định được chính xác tốc độ chuyển động v_x của electron hay không ?

Trả lời : Đã biết khối lượng electron là $m = 9{,}1095.10^{-28}$g ;

Theo đầu bài có $\Delta x \approx 10^{-8}.\ 10^{-3}$ cm = 10^{-11}cm.

Từ (II.17a) ta có

$$\Delta v_x \approx \frac{h}{m\Delta x}$$

Thay giá trị bằng số của các đại lượng (chú ý bài toán đơn vị), tính được $\Delta v_x \approx 2{,}3.10^{9}$ m/s.

So sánh với tốc độ ánh sáng trong chân không là 3.10^{8}m/s, thấy $\Delta v_x > c$! Vậy không thể xác định được vận tốc v_x của electron khi đã biết toạ độ của nó. Như vậy, khái niệm quỹ đạo chuyển động đối với electron là vô nghĩa !

4.2. Ý nghĩa của hệ thức bất định Haixenbec

Từ nội dung đã xét ở trên, ta thấy hệ thức bất định Haixenbec phản ánh sự tổng hợp tính chất nhị nguyên – tính chất sóng hạt – của vi hạt nói chung, của electron nói riêng. Đối với các đại lượng vật lí gắn liền với trạng thái của vi hạt hay của electron chỉ được xác định theo quan điểm thống kê. Nói cách khác, các đại lượng đó được xác định theo kết quả đoán nhận rút ra từ hàm sóng $\psi(r, t)$, nghĩa là ta chỉ có thể nói đến xác suất hay khả năng xác định đại lượng vật lí nào đó mà thôi.

Hệ thức bất định (II.17) có thể viết dưới dạng

$$\Delta p\ .\ \Delta v \geq \frac{h}{m} \qquad \text{(II.18)}$$

Như vậy, nếu hạt có khối lượng m càng lớn thì tỉ số $\frac{\hbar}{m}$ càng nhỏ, nhỏ đến mức về mặt thực tế ta coi toạ độ q và vận tốc v có thể xác định được đồng thời. Nói cách khác, một hạt có khối lượng đủ lớn thì có quỹ đạo mà dọc theo đó nó chuyển động phù hợp với các định luật của Cơ học cổ điển. Một cách khái quát hơn ta có thể thấy:

Khi chuyển tới giới hạn $\hbar \to 0$ (hay $h \to 0$), nghĩa là giả thiết rằng có thể bỏ qua các hiệu ứng tỉ lệ với hằng số lượng tử $\hbar$ (hay h), các định luật và hệ thức của Cơ học lượng tử chuyển thành các định luật và hệ thức của Cơ học cổ điển. Nội dung đó là nguyên lí tương ứng của Cơ học lượng tử.

TÓM TẮT CHƯƠNG II

1. Thuyết lượng tử Plăng

Một dao động tử dao động với tần số ν chỉ có thể phát ra hay hấp thụ năng lượng theo từng đơn vị nguyên vẹn, từng lượng gián đoạn, được gọi là lượng tử năng lượng. Lượng tử năng lượng đó tỉ lệ thuận với tần số của dao động,

$$\varepsilon = h\nu \qquad \text{(II.3)}$$

h là hệ số tỉ lệ, ngày nay gọi là hằng số Plăng

$$h = 6{,}625.10^{-34}\ \text{J.s}$$

Một dao động tử dao động với tần số ν có năng lượng bị lượng tử hoá E được tính theo công thức :

$E = n.h.\nu$; với n = 0 ; 1 ; 2...

2. Lưỡng tính sóng – hạt

Theo Măcxoen : Ánh sáng nhìn thấy có tính chất sóng điện từ.

Theo Anhxtanh : Ánh sáng là dòng hạt vật chất được gọi là các photon (hay quang tử hay lượng tử ánh sáng) mà mỗi photon có một lượng tử năng lượng

$$\varepsilon = h.\nu \qquad \text{(II.4)}$$

Năm 1924, nhà bác học Pháp là Lui đơ Brơi hợp nhất các ý kiến trên: ánh sáng vừa có tính chất sóng vừa có tính chất hạt. Đó là lưỡng tính sóng hạt hay tính nhị nguyên sóng – hạt của ánh sáng.

Từ $\quad \varepsilon = h.\nu = h\dfrac{c}{\lambda}$ (II.7)

Và $\quad \varepsilon = mc^2$ (II.8)

Ta có $\quad \varepsilon = mc^2 = h\dfrac{c}{\lambda} \qquad c.m = \dfrac{h}{\lambda}$ (II.9)

Tích m.c chính là xung lượng nên :

$$p = mc = \frac{h}{\lambda} \qquad p = \frac{h}{\lambda} \qquad \text{(II.10)}$$

Xung lượng p biểu thị tính chất hạt của photon, λ (hay ν) biểu thị tính chất sóng của photon.

Vậy phương trình (II.10) biểu thị sự thống nhất tính chất nhị nguyên hay lưỡng tính sóng hạt của ánh sáng.

Lưỡng tính sóng hạt hay tính chất nhị nguyên của ánh sáng là đặc trưng chung cho các vi hạt như photon, electron, proton, nơtron, ...

3. Sự chuyển động của một hạt vật chất bất kì đều phải liên kết với một sóng vật chất. Sóng vật chất đó gọi là sóng liên đới với hạt. Đó là sóng vật chất đơ Brơi.

Sóng vật chất đơ Brơi là sóng phẳng đơn sắc được mô tả bởi phương trình

$$\psi(r, t) = \psi_o\, e^{-\frac{2\pi_i}{h}(Et - pr)} \qquad \text{(II.13)}$$

Trong đó :

ψ (r, t) là hàm của biến số toạ độ r và thời gian t ;

ψ_o (đọc là pxi không) là biên độ của sóng vật chất đơ Brơi ;

i là đơn vị ảo ($i = \sqrt{-1}$) ;

e là cơ số logarit tự nhiên (logarit Nêpe), e = 2,7183 ;

π là số pi ; h là hằng số Plăng.

e là một hạt vật chất có tính chất sóng nên được đối chiếu với một trường sóng có biên độ được gọi là hàm sóng ψ(q,t) trong đó q là toạ độ khái quát, t là thời gian.

Đại lượng $|\psi(q, t)|^2$ *dV hay* $\psi^*(q, t)\ \psi(q, t)dV$ *tỉ lệ với xác suất tìm thấy hạt ở thời điểm t trong một thể tích vô cùng nhỏ dV lân cận quanh toạ độ q (bao quanh toạ độ q).*

Kí hiệu xác suất đó là dW, ta có

$$dW \sim |\psi(q, t)|^2 dV \text{ hay } dW \sim \psi^*(q, t)\ \psi(q, t)dV \qquad (II.15)$$

4. Hệ thức bất định Haixenbec

$$\Delta q.\ \Delta p \geq \hbar \qquad (II.17)$$

Δj (j = q hay p) là độ bất định (hay độ không xác định) của đại lượng j.

Không thể xác định đồng thời toạ độ và xung lượng liên hợp với toạ độ đó trong một trạng thái của chuyển động của electron (hay một vi hạt bất kì).

Vậy electron hay vi hạt chuyển động không theo quỹ đạo.

BÀI TẬP

II.1. Theo thuyết điện từ Măc xoen, ánh sáng là gì ?

II.2. Vật đen tuyệt đối là gì ? Hãy cho biết nội dung và nguyên nhân của sự "khủng hoảng tử ngoại".

II.3. Hãy cho biết nội dung của Thuyết lượng tử Plăng.

II.4.* Một dao động tử có tần số dao động $\nu = 2.10^{10}s^{-1}$. Tính độ chênh lệch năng lượng giữa hai mức n = 1 và n = 3.

II.5. Dựa vào biểu thức của Plăng, hãy giải thích kết quả thực nghiệm về đường biểu diễn E = f(ν) (hình II.1b).

II.6. Hiệu ứng quang điện là gì ? Hãy mô tả các phần của sơ đồ và việc dùng sơ đồ đó để nghiên cứu hiện tượng quang điện.

II.7. Áp dụng thuyết Anhxtanh về bản chất hạt của ánh sáng để giải thích mối liên hệ giữa vận tốc cực đại của sự bứt electron khỏi bề mặt điện cực với tần số... của bức xạ chiếu vào bề mặt điện cực đó.

II.8. Biết ngưỡng quang điện của K, Ag là $5,5.10^{14}s^{-1}$ và $11,6.10^{14}s^{-1}$ tương ứng. Dùng ánh sáng có tần số dao động $\nu = 10^{15}s^{-1}$ chiếu vào tế bào quang điện có phủ lớp bề mặt là một trong hai kim loại trên. Hãy tính tốc độ đầu v_0 của electron thoát ra khỏi bề mặt đó.

II 9. Tính chất hạt của ánh sáng được thể hiện trong biểu thức nào? Hãy cho biết kí hiệu, ý nghĩa các đại lượng trong biểu thức đó ?

II.10. Hãy tính năng lượng ε, xung lượng p và khối lượng m của photon ứng với tia tím ($\nu = 7.10^{14}\ s^{-1}$) trong bảy sắc cầu vồng.

II.11. Hãy cho biết nội dung của giả thuyết đơ Brơi về sóng vật chất liên đới với hạt.

II.12. Hãy mô tả sơ lược thí nghiệm về sự nhiễu xạ electron. Kết quả của thí nghiệm đó khẳng định tính chất nào của electron ?

II.13*. Tính bước sóng λ (theo Å) của sóng vật chất đơ Brơi liên đới với electron khi electron chuyển động với năng lượng

a) 10eV ; b) 100eV; c) 1000eV.

Hãy cho biết quy luật liên hệ giữa trị số với trị số năng lượng trên và giải thích quy luật đó.

II.14. Hãy cho biết nội dung, ý nghĩa của hệ thức bất định Haixenbec.

II.15*. Một vật thể nặng 10g chuyển động với vận tốc 800m/s, sai số của phép đo tốc độ là 10^{-3}%. Có thể coi hạt này là vi hạt hay không?

Chương III

MỘT SỐ TIÊN ĐỀ CỦA CƠ HỌC LƯỢNG TỬ

Mở đầu

Ra đời vào những năm đầu của thế kỉ XX, Cơ học lượng tử phát triển ngày càng mạnh và ngày nay đã trở thành một trong những lĩnh vực quan trong trong khoa học tự nhiên hiện đại. Sự vận dụng Cơ học lượng tử vào hoá học khai sinh ra một lĩnh vực mới là Hoá học lượng tử.

Xuất phát từ đặc điểm của Cơ học lượng tử nên phương pháp tiên đề thường được áp dụng khi khảo sát các nội dung được vận dụng vào hoá học. Nhiệm vụ được đặt ra là, phải hiểu đúng và đầy đủ các nội dung đã được tổng kết, khái quát hoá. dưới dạng các tiên đề hay nguyên lí, tiếp đến là xem xét việc áp dụng các tiên đề hay nguyên lí đó vào đối tượng được khảo sát.

Chương này dành để nghiên cứu một số tiên đề, nguyên lí của Cơ học lượng tử được áp dụng vào hoá học.

Do yêu cầu "giảm tải" nên nội dung chương trình này chuyển sang phần chữ nhỏ để sinh viên tham khảo. Nếu sinh viên nào có được điều kiện và hứng thú học tập, nên nghiên cứu cũng như các chương khác.

Mục tiêu

1. Tiên đề về hàm sóng và nguyên lí chồng chất trạng thái.
2. Tiên đề về toán tử.
3. Tiên đề về phương trình Srôđingơ.
4. Bài toán hạt chuyển động tự do trong hộp thế hình chữ nhật một chiều.

Điều cần biết trước

1. Các vấn đề cơ sở về hàm số lượng giác, đặc biệt là hàm sin và cos; vi phân, tích phân.

2. Các kiến thức cơ sở về vật lí nguyên tử.

§1. TIÊN ĐỀ VỀ HÀM SÓNG

1. Nội dung

Mỗi trạng thái của một hệ lượng tử được mô tả đầy đủ bằng một hàm $\psi(q, t)$ – là hàm xác định của toạ độ khái quát q và thời gian t – được gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái. Hàm sóng $\psi(q, t)$ không có ý nghĩa vật lí trực tiếp, song bình phương mođun của hàm đó, $|\psi(q, t)|^2$, cho biết xác suất tìm thấy hệ lượng tử tại một thể tích đơn vị trong không gian có toạ độ q ở thời điểm t. Hàm $|\psi(q, t)|^2$ được gọi là hàm mật độ xác suất.

Trong trường hợp hệ lượng tử ở trạng thái dừng – là trạng thái mà năng lượng của hệ không phải là một hàm số của thời gian t – hàm sóng hay hàm trạng thái của hệ lượng tử chỉ là hàm số của một biến số toạ độ q nên được viết là $\psi(q)$. Từ đây chỉ xét trạng thái dừng.

Điều kiện về hàm sóng $\psi(q)$:

1. Hàm $\psi(q)$ nói chung là hàm số phức, tức là trong biểu thức của $\psi(q)$ chứa đơn vị ảo i. Khi hàm $\psi(q)$ là hàm phức thì hàm mật độ xác suất tương ứng sẽ được viết là

$$\psi^*(q)\ \psi(t) \qquad \text{(III.1)}$$

2. Hàm $\psi(q)$ phải là hàm đơn trị. Điều kiện này bắt nguồn từ ý nghĩa vật lí của hàm sóng $\psi(q)$ đã nêu ở trên. Ứng với mỗi vị trí của hệ lượng tử trong không gian – tức là ứng với một giá trị của biến số q – chỉ có một khả năng tìm thấy hệ ở vị trí đó, không thể tìm thấy ở vị trí khác mà lại có cùng toạ độ q ! Vậy hàm mật độ xác suất $|\psi(q)|^2$ hay $\psi^*(q)\psi(t)$ phải đơn trị. Muốn có kết quả đó, hàm $\psi(q)$ phải đơn trị.

3. Hàm $\psi(q)$ phải hữu hạn hay giới nội, nghĩa là nó phải có khoảng xác định [a, b]. Trong khoảng xác định này, hàm $\psi(q)$ đơn trị. Phải có điều kiện này vì hệ lượng tử được xem xét trong một không gian nhất định, hữu hạn.

4. Hàm $\psi(q)$ phải là hàm liên tục. Điều kiện này bắt nguồn từ bản chất của hàm sóng là để mô tả một trạng thái của hệ lượng tử. Hệ lượng tử – là một thực thể vật chất – luôn luôn vận động, biến đổi liên tục trong không gian nên hàm $\psi(q)$ phải là hàm liên tục.

5. Hàm $\psi(q)$ phải là hàm khả vi, tức là lấy được đạo hàm. Điều kiện này có nguồn gốc từ ý nghĩa thống kê hay tính chất thống kê trong sự mô tả hệ lượng tử (xem phần 1.2).

Kết hợp các nội dung đã trình bày ở trên, tiên đề về hàm sóng được trình bày cách khác như sau:

Để mô tả đầy đủ mỗi trạng thái của một hệ lượng tử, ta dùng hàm sóng hay hàm trạng thái $\psi(q)$, là một hàm xác định của toạ độ q. Hàm này nói chung là phức, đơn trị, hữu hạn, liên tục, khả vi. Bình phương mođun của hàm đó – $|\psi(q, t)|^2$ – cho biết xác suất tìm thấy hệ lượng tử ở trạng thái tại một thể tích đơn vị có tọa độ q trong không gian ứng với khoảng xác định [a, b] của hàm này.

Cần lưu ý là bản thân hàm $\psi(q)$ có thể là hàm thực hay hàm phức song hàm mật độ xác suất – $|\psi(q)|^2$ hay $\psi^*(q)\ \psi(q)$ – luôn luôn là hàm thực.

Vai trò của hàm sóng $\psi(q)$ trong việc mô tả trạng thái của hệ lượng tử cũng tương tự như vai trò của phương trình quỹ đạo trong mô tả chuyển động của hệ vĩ mô trong Cơ học cổ điển.

Hàm sóng hay hàm trạng thái $\psi(q)$ cung cấp tất cả các thông tin về hệ lượng tử ở trạng thái đó, như năng lượng, khả năng tìm thấy hệ,...

1.2. Sự chuẩn hóa hàm sóng

Xác suất dP tìm thấy hệ lượng tử có trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ trong không gian vô cùng nhỏ dV (hay dτ) ứng với khoảng xác định của hàm sóng là

$$dP = |\psi(q)|^2 . dV \qquad \text{(III.2)}$$

dV còn được gọi là nguyên tố thể tích. Về sau dV (hay dτ) được dùng với ý nghĩa là đạo hàm hay vi phân bậc nhất trong bài toán vi – tích phân.

Từ (III.2) ta có $$|\psi(q)|^2 = \frac{dP}{dV}$$

Đây chính là phương trình đã nêu ở chương II về ý nghĩa vật lí của hàm sóng do Mắc Bocnơ nêu ra.

Muốn xét xác suất tìm thấy hệ lượng tử có trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ trong toàn bộ không gian được giới hạn bởi khoảng xác định [a,b] của hàm số, ta lấy tích phân xác định của dP trong khoảng đó

$$\int_a^b dP = \int_a^b |\psi(q)|^2 dV \qquad \text{(III.3a)}$$

Vì khả năng tìm thấy hệ đó là một biến cố chắc chắn nên xác suất tính theo (III.3a) phải bằng đơn vị

$$\int_a^b dP = \int_a^b |\psi(q)|^2 dV = 1 \qquad \text{(III.3b)}$$

Để tránh rườm rà, nên bỏ bớt cận lấy tích phân và viết gọn biểu thức đó như sau:

$$\int |\psi(q)|^2 \, dV = 1 \qquad \text{(III.3)}$$

Khi hàm sóng $\psi(q)$ thoả mãn hệ thức (III.3), ta nói nó là hàm sóng đã chuẩn hoá. *Biểu thức (III.3) được gọi là điều kiện chuẩn hoá hàm sóng.*

Vì sóng vật chất đơ Brơi là sóng toán học, nghĩa là hàm sóng $\psi(q)$ có thể thực hoặc phức (điều kiện 1 trong mục I). Khi hàm $\psi(q)$ là hàm phức thì :

– Xác suất tìm thấy hệ lượng tử ở trạng thái $\psi(q)$ trong dV được biểu thị theo biểu thức :

$$dP = \psi^*(q) \, \psi(q) \, dV$$

– Xác suất tìm thấy hệ lượng tử ở trạng thái $\psi(q)$ trong cả không gian quy định bởi [a, b] là

$$\int \psi^*(q) \, \psi(q) \, dV = 1 \qquad \text{(III.3c)}$$

Nếu có một hàm sóng g được dùng để mô tả trạng thái của hệ lượng tử, nhưng g chưa thoả mãn điều kiện (III.3) hay (III.3c), nghĩa là

$$\int |g|^2 dV \neq 1 \qquad \text{hay } \int g^* g dV \neq 1$$

Lúc đó ta phải chuẩn hàm g bằng cách tìm thừa số (hay hằng số) N để sao cho

$$Ng \text{ mà } \int |Ng|^2 dV = 1 \qquad \text{hay } \int (Ng)^* Ng dV = 1$$

N thường được gọi là thừa số chuẩn hoá hàm sóng g.

Ngoài yêu cầu phải được chuẩn hoá, các hàm sóng dùng để mô tả trạng thái hệ lượng tử còn phải thoả mãn yêu cầu trực giao (trong một số trường hợp cụ thể). Chẳng hạn ta dùng hệ hàm

$$f_1, f_2, \ldots, f_i, f_j, \ldots, f \qquad \text{(III.4)}$$

Hai hàm f_i, f_j được gọi là trực giao với nhau nếu chúng thoả mãn điều kiện

$$\int f_i^* \, f_j dV = 0 \qquad \text{(III.5)}$$

Hệ hàm vừa là các hàm chuẩn hoá vừa là các hàm trực giao gọi là hệ hàm trực chuẩn. Kí hiệu gộp lại là

$$\int f_i^* f_j dV = \delta_{ij} = \begin{cases} 1 \text{ khi } i \equiv j \\ 0 \text{ khi } i \neq j \end{cases} \qquad \text{(III.6)}$$

δ_{ij} được gọi là denta Knônêcơ i, j. Người ta dùng kí hiệu Đirăc để viết (III.6) như sau:

$$\int f_i^* f_j dV = \langle f_i | f_j \rangle = \delta_{ij}$$

1.3. Nguyên lí chồng chất trạng thái

Nguyên lí này bao gồm hai nội dung sau đây:

1. Nếu một hệ lượng tử ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ thì trạng thái đó cũng có thể được mô tả bởi hàm sóng $c\psi(q)$, với c là thừa số hằng số.

Do đó người ta nói: trạng thái của một hệ lượng tử có thể được mô tả bởi các hàm sóng mà các hàm sóng đó chỉ khác nhau một thừa số hằng số.

2. Nếu một hệ lượng tử có thể ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi_1(q)$ hoặc ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi_2(q)$ thì hệ lượng tử đó cũng có thể được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ mà

$$\psi(q) = c_1\psi_1(q) + c_2\psi_2(q) \qquad \text{(III.7)}$$

c_1, c_2 là các hằng sô, được gọi là các *hệ số tổ hợp* hàm sóng mà các hệ số tổ hợp đó có ý nghĩa là tỉ lệ (hay trọng số) đóng góp của các hàm sóng tương ứng vào hàm sóng $\psi(q)$. Biểu thức (III.7) được diễn đạt bằng lời là : hàm sóng $\psi(q)$ là tổ hợp tuyến tính các hàm sóng $\psi_1(q)$, $\psi_2(q)$.

Nếu hệ lượng tử đang xét có thể ở vào nhiều hơn hai trạng thái, chẳng hạn n trạng thái mà mỗi trạng thái được mô tả bằng một hàm sóng f_i, nghĩa là

$$f_1, f_2, \ldots, f_i, \ldots, f_n$$

thì hệ lượng tử này cũng có thể ở vào trạng thái

$$f = c_1f_1 + c_2f_2 + \ldots + c_if_i + \ldots = \sum_{i=1}^{n} c_if_i$$

Bó sóng vật chất đơ Brơi đã xét ở chương II được tổ hợp tuyến tính các hàm sóng phẳng đơn sắc.

Theo thuyết biểu diễn của Cơ học lượng tử, việc tìm biểu thức cho hàm sóng là hàm tổ hợp tuyến tính của các hàm thành phần quy về việc tìm trị số bộ hệ số tổ hợp $c_1, c_2, \ldots c_i, \ldots, c_n$.

Nguyên lí chồng chất trạng thái, đặc biệt là nội dung 2, thể hiện ***tính độc lập tương đối của các trạng thái có thể có*** của hệ lượng tử. Một hệ lượng tử có thể ở vào một số trạng thái khả dĩ khác nhau, chứ không phải chỉ ở duy nhất một trạng thái. Giữa các trạng thái đó của một hệ lượng tử cũng không phải cô lập tách rời nhau hoàn toàn, mà có liên hệ với nhau (Xem phần lai hoá và bài tập áp dụng).

Bài tập áp dụng III.1

Biết rằng sự lai hoá sp là sự lai hoá trong đó có sự tổ hợp tuyến tính một hàm obitan nguyên tử (AO) s với một hàm AO p (có thể lấy là p_x hoặc p_y hoặc p_z), kết quả được hai hàm sóng lai hoá:

$$\psi_1 = c_s . s + c_p . p = \frac{1}{\sqrt{2}} s + \frac{1}{\sqrt{2}} p = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p)$$

$$\psi_2 = c_s . s - c_p . p = \frac{1}{\sqrt{2}} s - \frac{1}{\sqrt{2}} p = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p)$$

Tại sao $c_s = c_p$? Tại sao c_s và c_p đều bằng $\frac{1}{\sqrt{2}}$?

Trả lời:

Hai hàm sóng AO–s và p hoàn toàn bình đẳng trong việc mô tả chuyển động của electron trong nguyên tử. Do đó khi electron được xét ở vào trạng thái được mô tả bởi một trong hai hàm tổ hợp tuyến tính ở trên, thì từng hàm AO đó, tức hàm AO–s và hàm AO–p đều đóng góp một cách bình đẳng nhau vào hàm sóng tổ hợp tuyến tính. Vậy buộc phải có

$$c_s = c_p$$

Theo ý nghĩa vật lí của hàm sóng mà Măc Bocnơ đã nêu ra thì sự đóng góp của các hàm s và p vào hàm sóng tổ hợp tuyến tính là góp về xác suất, nghĩa là

$$c_s^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 \text{ và } c_p^2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2$$

Ta dễ dàng thấy mỗi lượng trên đều bằng $\frac{1}{2}$. Kết quả này tương ứng với câu ta thường nói : trong mỗi hàm lai hoá sp thì từng hàm s, hàm p góp một nửa ($\frac{1}{2}$).

Đề nghị bạn đọc cho lời giải thích kết quả thú vị sau đây :

$$c_s^2 + c_p^2 = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1!$$

Có thể đặt Nguyên lí chồng chất trạng thái thành một mục ngang với mục Tiên đề về hàm sóng. Tuy nhiên chúng tôi bố trí như trên để tiện theo dõi.

§3. TIÊN ĐỀ VỀ TOÁN TỬ

Một số nét sơ lược về toán tử:

Toán tử là một quy tắc hay một phép toán mà khi tác dụng nó vào một hàm sẽ cho một hàm mới.

Kí hiệu toán tử $\hat{A}$ (đọc là toán tử A mũ hay toán tử A). Có hàm f thì $\hat{A}f = g$ (g là hàm mới).

Toán tử $\hat{A}$ liên hệ với đại lượng a và hàm u theo phương trình

$$\hat{A}u = a.\, u \qquad (*)$$

(Đọc là: tác dụng toán tử A vào hàm u thu được đại lượng a nhân với chính hàm u đó).

Ta nói: u là hàm riêng của toán tử $\hat{A}$, a là trị riêng của toán tử $\hat{A}$ ứng với hàm riêng u. (*) được gọi là phương trình hàm riêng trị riêng.

Hoá học lượng tử chỉ dùng các toán tử tuyến tính Hecmit. Toán tử tuyến tính Hecmit là toán tử có trị riêng là số thực.

3.1. Nội dung của tiên đề

Tương ứng với mỗi đại lượng vật lí A của một hệ lượng tử ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm $\psi(q)$ (trường hợp chung là hàm $\psi(q, t)$) có một toán tử tuyến tính

Hecmit Â. Trị trung bình <A> hay $\overline{A}$ của đại lượng A đó được tính theo biểu thức :

$$<A> = \overline{A} = \frac{\int \psi^* \hat{A} \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \qquad (III.8)$$

Khi dùng kí hiệu Đirăc, biểu thức đó được viết là

$$<A> = \overline{A} = \frac{<\psi|\hat{A}|\psi>}{<\psi|\psi>}$$

Một hệ lượng tử ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm $\psi(q)$. Có đại lượng vật lí A của hệ đó ở trạng thái $\psi(q)$.

– Nếu đo nhiều lần đại lượng A của các hệ khác nhau ở cùng trạng thái $\psi(q)$ mà đều được cùng một trị như nhau, ta nói đại lượng A có trị xác định ở trạng thái $\psi(q)$.

– Nếu sự đo đó lại được các trị khác nhau thì ta nói đại lượng A không có trị xác định ở trạng thái $\psi(q)$. Lúc đó phải nói đến trị trung bình của A như trên.

3.2. Các toán tử tuyến tính Hecmit thường dùng trong hoá học lượng tử

– Toán tử toạ độ : Trong không gian, vị trí của một hệ lượng tử được chỉ bằng toạ độ $\vec{r}$ (vectơ vị trí). Vậy ta có toán tử vectơ vị trí $\vec{r}$ là $\hat{\vec{r}}$. Hàm sóng mô tả trạng thái hệ lượng tử sẽ được kí hiệu là $\psi(\vec{r})$. Từ đây ta dùng kí hiệu này.

– Toán tử xung lượng: Đã biết kí hiệu xung lượng là $\vec{p}$. Vậy toán tử tương ứng là $\hat{\vec{p}}$.

Toán tử momen động lượng : Vectơ momen động lượng được kí hiệu là $\vec{M}$ ($\vec{M} = \vec{r} \cdot \vec{p}$). Tương ứng có toán tử $\hat{\vec{M}}$.

– Toán tử năng lượng :

+ Thế năng U ($\vec{r}$) có tương ứng toán tử $\hat{U}(\vec{r})$ hay $U(\vec{r})$

+ Động năng T có tương ứng toán tử $\hat{T}$

– Toán tử Hamintơn: $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U}$ (III.9)

Toán tử Hamintơn là toán tử quan trọng bậc nhất.

Cần lưu ý, các hàm của các toán tử riêng rẽ trên đây cũng là toán tử, chẳng hạn toán tử Hamintơn vừa xét ở (III.9). Tất cả toán tử đó đều là toán tử tuyến tính Hecmit.

Bài tập áp dụng III.2

Biết rằng một vi hạt (chẳng hạn electron) chuyển động với vận tốc $\vec{v}$ thì biểu thức của động năng là $\vec{T}=\frac{1}{2}m\vec{v}^2$, xung lượng là $\vec{p}=m\vec{v}$; biểu thức của các toán tử thành phần xung lượng là

$$\widehat{p_x}=\frac{\hbar}{i}.\frac{d}{dx}; \qquad \widehat{p_y}=\frac{\hbar}{i}.\frac{d}{dy}; \qquad \widehat{p_z}=\frac{\hbar}{i}.\frac{d}{dz}$$

Hãy thiết lập biểu thức của toán tử động năng $\widehat{T}$.

Trả lời:

Từ hai biểu thức của $\widehat{T}$ và $\widehat{p}$, ta có $\widehat{T}=\frac{\widehat{\bar{p}^2}}{2m}$ (a)

Mặt khác, ta biết

$$p^2 = p_x^2 + p_x^2 + p_x^2$$

Chuyển thành: $\widehat{p^2} = \widehat{p_x^2} + \widehat{p_y^2} + \widehat{p_z^2}$

Dùng các biểu thức của p_x, p_y, p_z đã cho, chú ý

$$I^2 = \left(\sqrt{-1}\right)^2 = -1$$

Vậy $$\widehat{p^2} = -\hbar^2\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dx^2}\right) \quad \text{(b')}$$

Kí hiệu $$\nabla^2 = \Delta = \frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dx^2} \quad \text{(c)}$$

Kết hợp (c) với (b') rồi đưa vào (a), ta có

$$\widehat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{d^2}{dx^2}+\frac{d^2}{dy^2}+\frac{d^2}{dx^2}\right) = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \quad \text{(III.10)}$$

Đó là biểu thức cần tìm.

∇^2 được đọc là nabla bình phương, còn Δ là đenta.

3.3. Các đại lượng vật lí có trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái của hệ lượng tử

1. Hai toán tử giao hoán

$\hat{A}$, $\hat{B}$ là hai toán tử tuyến tính Hecmit. Hai toán tử đó được gọi là giao hoán với nhau khi giao hoán tử của chúng bằng 0.

$$\left[\hat{A}, \hat{B}\right] = \hat{A}\hat{B} - \hat{B}\hat{A} = 0 \qquad \text{(III.11)}$$

Ví dụ : Đối với một hệ lượng tử, chẳng hạn một electron của nguyên tử hiđro đang chuyển động trong trường lực của hạt nhân, có ba toán tử sau đây giao hoán với nhau từng đôi một:

$$\left[\widehat{\vec{M}^2}, \hat{H}\right] = 0 ; \left[\widehat{\vec{M}^2}, \widehat{M_z}\right] = 0; \left[\widehat{M_z}, \hat{H}\right] = 0$$

$\widehat{\vec{M}^2}$ là toán tử bình phương momen động lượng

$\widehat{M}_z$ là toán tử hình chiếu momen động lượng trên phương trục z của hệ toạ độ Đêcac.

Hai toán tử giao hoán có chung nhau những hàm riêng và trị riêng tương ứng đồng thời xác định ở trạng thái được mô tả bởi hàm riêng chung đó.

Đó là phần thuận của một định lí quan trọng trong hoá học lượng tử. Ta tạm thời công nhận đó như một tiên đề để xét phần sau.

2. Các đại lượng vật lí có trị đồng thời xác định

Điều kiện cần và đủ để hai đại lượng vật lí của hệ lượng tử có trị xác định đồng thời ở cùng một trạng thái là hai toán tử tuyến tính hecmit tương ứng với hai đại lượng đó giao hoán với nhau.

Mục §1. chương IV sẽ đưa ra một ví dụ quan trọng để minh hoạ nội dung trên đây.

§4. TIÊN ĐỀ VỀ PHƯƠNG TRÌNH SRÔĐINGƠ. HẠT CHUYỂN ĐỘNG TỰ DO TRONG HỘP THẾ CHỮ NHẬT MỘT CHIỀU

4.1. Phương trình Srôđingơ

Năm 1926, Srôđingơ đưa ra một phương trình về sau mang tên ông. Đây là một trong những tiên đề quan trọng vào hạng bậc nhất của Cơ học lượng tử.

Khi một hệ lượng tử ở trạng thái dừng – là trạng thái mà toán tử Hamintơn $\hat{H}$ *của hệ không phụ thuộc tường minh vào thời gian – giữa hàm sóng* $\psi(\vec{r})$ *mô tả trạng thái của hệ với năng lượng toàn phần electron và toán tử Hamintơn của hệ có liên hệ:*

$$\hat{H}\,\psi(\vec{r}) = E\,\psi(\vec{r}) \qquad \text{(III.12)}$$

Đây là một phương trình hàm riêng trị riêng, trong đó $\psi(\vec{r})$ là hàm riêng của $\hat{H}$, E là trị riêng của $\hat{H}$ ứng với hàm riêng $\psi(\vec{r})$.

Phương trình Srôđingơ với dạng đầy đủ phải bao gồm hai biến số: Toạ độ q (ở đây là $\vec{r}$) và thời gian t. Đối với trạng thái dừng thì $\hat{H}$ hay năng lượng toàn phần E của hệ lượng tử không phụ thuộc tường minh vào thời gian t, nghĩa là coi t như một hằng số (t = const), sau khi biến đổi thích hợp phương trình ban đầu, có được phương trình ở trạng thái dừng như trên.

Như đã biết:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} \qquad \text{(III.13)}$$

Trong hệ toạ độ $\vec{r}(\vec{x}, \vec{y}, \vec{x})$, viết gọn là x, y, z, theo bài tập áp dụng III.1 :

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \qquad \text{(III.14)}$$

Thế năng U có tương ứng toán tử $\hat{U}$ (x, y, z).

Vậy

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) + U\,(x, y, z) \qquad \text{(III.15)}$$

Đưa (III.15) vào (III.12) và biến đổi thích hợp, ta có

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x, y, z)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - U(x, y, z)\right]\psi(x, y, z) = 0 \qquad \text{(III.16a)}$$

hay

$$\nabla^2\psi(x, y, z)+\frac{2m}{\hbar^2}\left[E - U(x, y, z)\right]\psi(x, y, z) = 0 \qquad \text{(III.16b)}$$

Vậy phương trình Srôđingơ là một phương trình vi phân tuyến tính cấp hai (hay là một phương trình đạo hàm riêng cấp hai).

Đối với bất cứ một hệ lượng tử nào – ion, nguyên tử, phân tử, ... – lời giải của phương trình Srôđingơ cho hệ đó phải bao gồm đồng thời hai kết quả: hàm riêng ψ và trị riêng năng lượng toàn phần E ứng với hàm riêng đó của $\hat{H}$.

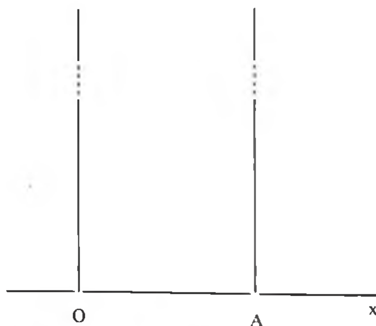
Về nguyên tắc. phương trình Srôđingơ – một phương trình vi phân tuyến tính cấp hai– chỉ giải được chính xác đối với một số ít hệ lượng tử ; các trường hợp hệ lượng tử có nhiều electron chỉ giải được gần đúng.

4.2. Hạt chuyển động tự do trong hộp thế chữ nhật một chiều

Đây là một trong số ít trường hợp có thể giải chính xác phương trình Srôđingơ cho hệ lượng tử. Mô hình của hệ này tuy là có tính chất giả định nhưng kết quả có thể áp dụng vào các hệ hoá học như trạng thái electron trong liên kết pi, electron chuyển động tự do trong mạng tinh thể kim loại theo mô hình của thuyết "khí" electron về cấu tạo kim loại, ...

Xét mô hình của hộp thế:

Thành của hộp thế cao vô hạn (hay hộp thế sâu vô hạn), thành phản xạ lí tưởng (hạt chạm vào thành lập tức bị bật trở lại trong lòng hộp). Bề rộng của hộp thế là OA = L.



HINH III.1. Mô hình hộp thế chữ nhật một chiều sâu vô hạn

Giả thiết chọn chiều sâu của hộp thế đó là trục x. Do đó hàm sóng (sóng vật chất đơ Brơi liên đới với hạt) là hàm của biến số x, tức là $\psi(x)$.

Xét sự chuyển động của hạt trong hộp thế chữ nhật một chiều sâu vô hạn đó.

Phạm vi hạt chuyển động là

$$0 < x < L \quad \text{(III.17)}$$

Vậy : Khi $x = 0 \rightarrow \psi(x) = \psi(0) = 0$ (III.18a)

Hoặc $x = L \rightarrow \psi(x) = \psi(L) = 0$ (III.18b)

Đó là *hai điều kiện biên* của bài toán.

Thế năng của hạt cũng là hàm của toạ độ x, nghĩa là U(x).

Trị số của thế năng đó là

$$U(x) = \begin{cases} \infty & \text{khi } x \leq 0 \text{ hoặc } x \geq L \quad \text{(III.19a)} \\ 0 & \text{khi } 0 < x < L \quad \text{(III.19b)} \end{cases}$$

Như vậy trong phạm vi hộp, thế năng bằng 0, nghĩa là hạt chuyển động hoàn toàn tự do.

Như vậy toán tử Hamintơn của hệ là

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = \hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \quad \text{(III.20)}$$

Do đó phương trình Srôđingơ của hệ là

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x) \text{ hoặc } -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x) \quad \text{(III.21a)}$$

Biến đổi thích hợp, ta được :

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0 \quad \text{(III.21b)}$$

Có thể viết lại cho rõ hơn là:

$$\psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2}E\psi(x) = 0 \quad \text{(III.21c)}$$

Đây là một phương trình vi phân tuyến tính cấp hai.

Để giải phương trình đó, đặt $k^2 = 2m\frac{E}{\hbar^2} \rightarrow k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ (III.22)

Theo toán học, nghiệm của (III.21c) có dạng: $\psi(x) = a\cos kx + b\sin kx$ (III.23)

Theo hai điều kiện (III.18a) và (III.18b), nghiệm đó rút về dạng

$$\psi(x) = \psi(L) = b \sin kL = 0 \quad \text{(III.24)}$$

Biểu thức này chỉ được đáp ứng khi $kL = n\pi \rightarrow k = n\dfrac{\pi}{L}$ (III.25)

Bắt buộc phải có n = 1 ; 2 ; 3; ... ; là số nguyên (III.26)

Kết hợp thêm điều kiện chuẩn hoá hàm sóng $\psi(x)$, nghĩa là

$$\int_0^L |\psi(x)|^2 dx = \int |\psi(x)|^2 dx = 1 \quad \text{(III.27)}$$

thu được $\psi_n(x) = \sqrt{\dfrac{2}{L}} \sin\left(n\dfrac{\pi}{L}\right) x$ (III.28)

Kết hợp (III.22) với (III.25), rút ra được :

$$E_n = n^2 \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad \text{(III.29)}$$

Như vậy việc giải phương trình vi phân tuyến tính cấp hai (III.21c) thu được hai kết quả : hàm sóng (III.28) mô tả trạng thái chuyển động tự do của hạt trong hộp thế, đó là hàm riêng của toán tử Hamintơn $\hat{H}$ (III.20), và năng lượng (III.29), là trị riêng của $\hat{H}$ ứng với hàm riêng (III.28). Cùng với hai kết quả trên còn có n – tạm gọi là thông số – phải thoả mãn điều kiện (III.26).

Như vậy thông số n có giá trị gián đoạn nên được gọi là số lượng tử.

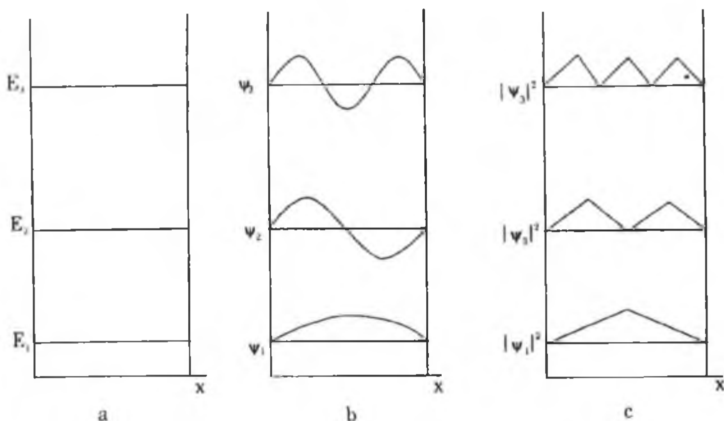
Ta xét ý nghĩa của các kết quả thu được.

Trước hết xét hàm sóng ψ_n theo (III.28) ứng với các giá trị khác nhau của n.

$n = 1 \rightarrow \psi_1$ cực đại tại $x = \dfrac{L}{2}$

$n = 2 \rightarrow \psi_2$ có hai cực trị : tại $x = \dfrac{L}{4}$ và $x = \dfrac{3L}{4}$ và một điểm uốn tại đó $\psi_2 = 0$ khi $x = \dfrac{L}{2}$

$n = 3 \rightarrow \psi_3$ có ba cực trị: hai cực đại tại $x = \dfrac{L}{6}$ và $x = \dfrac{5L}{6}$; một cực tiểu tại $x = \dfrac{L}{2}$, hai điểm uốn tại đó $\psi = 0$ tại $x = \dfrac{L}{3}$ và $x = \dfrac{2L}{3}$



HÌNH III.2. Minh hoạ các kết quả giải phương trình Srôđingơ cho hệ hạt chuyển động tự do trong hộp thế chữ nhật một chiều sâu vô hạn

a) Năng lượng E_n

b) Hàm sóng $\psi_n(x)$

c) Hàm mật độ xác suất $|\psi_n(x)|^2$ tương ứng với hàm sóng $\psi_n(x)$

Đường biểu diễn ba hàm sóng $\psi_1(x)$, $\psi_2(x)$, $\psi_3(x)$ được minh hoạ ở hình III.2b).

Ba hàm mật độ xác suất tương ứng với ba hàm sóng trên được minh hoạ ở hình III.2c) là $|\psi_1(x)|^2$, $|\psi_2(x)|^2$, $|\psi_3(x)|^2$.

Điểm trên đường biểu diễn hàm sóng $\psi_n(x)$ *mà tại đó hàm sóng triệt tiêu* (tức là $\psi_n(x) = 0$) được gọi là ***điểm nút***. Số điểm nút này bằng (n – 1), không kể hai điểm nút ứng với hai điều kiện biên (III.18a) và (III.18b).

Điểm nút là một đặc trưng chỉ riêng hệ lượng tử mới có.

Kết quả về năng lượng được minh hoạ trên hình III.2a). Với một hạt lượng tử xác định, chẳng hạn một electron, khối lượng m của hạt đã biết. Giả thiết bề rộng L của hộp thế cũng được biết. Vậy năng lượng E của hệ liên hệ với chỉ với n.

Khi n = 1 ta có E_1

Khi n = 2, theo (III.29), ta có $E_2 = 2^2E_1 = 4E_1$

Khi n = 3 theo (III.29), ta có $E_3 = 3^2E_1 = 9E_1$

...

Như vậy năng lượng E_n có trị gián đoạn là các lượng nguyên lần của E_1. Người ta nói *năng lượng E của hệ bị lượng tử hoá* theo số lượng tử n.

Nếu không coi các đại lượng m, L cố định, nghĩa là ta còn phải khảo sát sự biến đổi của E_n theo từng đại lượng đó cũng như đồng thời cả hai đại lượng đó, sẽ thu được một số kết quả thú vị khác.

Hai kết quả của lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ này – là hệ hạt chuyển động tự do trong hộp thế chữ nhật một chiều có thành cao vô hạn – cho thấy tính chất lượng tử của hệ. Ứng với mỗi trị riêng, năng lượng E_n có duy nhất một hàm riêng ψ_n (λ) – là hàm sóng vật chất đơ Brơi – tương ứng. Ta nói *hệ này không có sự suy biến* về năng lượng (hay năng lượng của hệ suy biến bậc không).

TÓM TẮT CHƯƠNG III

1. Nội dung Tiên đề về hàm sóng

Mỗi trạng thái của một hệ lượng tử được mô tả đầy đủ bằng một hàm $\psi(q, t)$ – là hàm xác định của toạ độ khái quát q và thời gian t – được gọi là hàm sóng hay hàm trạng thái. Hàm sóng $\psi(q, t)$ không có ý nghĩa vật lí trực tiếp, song bình phương mođun của hàm đó – $|\psi(q, t)|^2$ – cho biết xác suất tìm thấy hệ lượng tử tại một điểm trong không gian có toạ độ q ở thời điểm t. Hàm $|\psi(q, t)|^2$ được gọi là hàm mật độ xác suất.

Nguyên lí chồng chất trạng thái

– Nếu một hệ lượng tử ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ thì trạng thái đó cũng có thể được mô tả bởi hàm sóng $c\psi(q)$, với c là thừa số.hằng số.

– Nếu một hệ lượng tử có thể ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi_1(q)$ hoặc ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm sóng $\psi_2(q)$ thì hệ lượng tử đó cũng có thể được mô tả bởi hàm sóng $\psi(q)$ mà

$$\psi_1(q) = c_1\psi_1(q) + c_2\psi_2(q) \qquad \text{(III.7)}$$

c_1, c_2 là các hằng số, được gọi là các *hệ số tổ hợp* hàm sóng mà các hệ số tổ hợp đó có ý nghĩa là tỉ lệ (hay trọng số) đóng góp của các hàm sóng tương ứng vào hàm sóng $\psi(q)$.Biểu thức (III.7) được diễn đạt bằng lời là : hàm sóng $\psi(q)$ là tổ hợp tuyến tính các hàm sóng $\psi_1(q)$, $\psi_2(q)$.

2. Nội dung Tiên đề về Toán tử

Tương ứng với mỗi đại lượng vật lí A của một hệ lượng tử ở vào trạng thái được mô tả bởi hàm $\psi(q)$ (trường hợp chung là hàm $\psi(q, t)$) có một toán tử tuyến tính Hecmit $\hat{A}$. Trị trung bình <A> hay $\bar{A}$ của đại lượng A đó được tính theo biểu thức :

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \frac{\int \psi^* \left|\hat{A}\right| \psi dV}{\int \psi^* \psi dV} \qquad \text{(III.8)}$$

3. Khi một hệ lượng tử ở trạng thái dừng – là trạng thái mà toán tử Hamintơn $\hat{H}$ *của hệ không phụ thuộc tường minh vào thời gian – giữa hàm sóng* $\psi(\bar{r})$ *mô tả trạng thái của hệ với năng lượng toàn phần electron và toán tử Hamintơn của hệ có liên hệ:*

$$\hat{H}\ \psi(\bar{r}) = E\,\psi(\bar{r}) \qquad \text{(III.12)}$$

Đối với bất cứ một hệ lượng tử nào – ion, nguyên tử, phân tử, ... – lời giải của phương trình Srôđingơ cho hệ đó phải bao gồm đồng thời hai kết quả: hàm riêng ψ và trị riêng năng lượng toàn phần E ứng với hàm riêng đó của $\hat{H}$.

4. Một hạt, chẳng hạn 1e, chuyển động tự do trong hộp thế hình chữ nhật một chiều (thế năng u(x) = 0) có toán tử Hamintơn

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \qquad \text{(III.20)}$$

Lời giải phương trình $\hat{H}\psi(x) = E\psi(x)$

Thu được hàm riêng $\psi_n(x)=\sqrt{\frac{2}{L}}\sin(n\frac{\pi}{L})\,x$ (III.28)

Và trị riêng $E_n = n^2\frac{\pi^2\hbar^2}{2mL^2}$ (III.29)

BÀI TẬP

III.1. Hãy cho biết nội dung của tiên đề về hàm sóng.

III.2. Hãy cho biết trị số (chẳng hạn biểu thị bằng số thập phân hay %) có thể có của mỗi đại lượng sau đây:

– Hàm mật độ xác suất $|\psi(\bar{r})|^2$ hay $\psi^*(\bar{r})\psi(\bar{r})$

– Xác suất $dP = \int|\psi(\bar{r})|^2 dV$ hay $dP = \int\psi^*(\bar{r})\psi(\bar{r})\, dV$

III.3. Tại sao hàm sóng mô tả trạng thái của hệ lượng tử phải là hàm chuẩn hoá? Hãy viết biểu thức của thừa số chuẩn hoá N của hàm g chưa chuẩn hoá.

III.4. Hãy cho biết nội dung, ý nghĩa của nguyên lí chồng chất trạng thái.

III.5. Hãy cho biết nội dung của tiên đề về toán tử.

III.6. Hãy nêu tên, kí hiệu các toán tử thường dùng trong hoá học lượng tử .

III.7. Hãy cho biết điều kiện để hai đại lượng vật lí có trị đồng thời xác định ở cùng một trạng thái của hệ lượng tử .

III.8. Hãy cho biết nội dung của tiên đề về phương trình Srôđingơ.

III.9. Hãy cho biết đặc điểm toán học của phương trình Srôđingơ.

Giải phương trình này thu được những kết quả nào? Giữa các kết quả đó có liên hệ không ?

III.10. Hãy mô tả hệ của bài toán hạt chuyển động tự do trong hộp thế hình chữ nhật sâu vô hạn. Hãy viết các điều kiện biên, trị số thế năng, toán tử Hamintơn cho hệ này.

III.11. Hãy cho biết các kết quả thu được từ lời giải bài toán hệ trên.

III.12. Tại sao nói các kết quả trên phản ánh tính chất lượng tử của hệ được xét?

Chương IV

HỆ MỘT ELECTRON MỘT HẠT NHÂN
MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Mở đầu

Có thể nói sự ra đời của Cơ học lượng tử (CHLT) là một cuộc cách mạng trong Vật lí nói riêng, các lĩnh vực khoa học tự nhiên nói chung.

CHLT cho phép khảo sát bằng lí thuyết các hệ hoá học vi mô từ electron, nguyên tử cho tới phân tử hay tập hợp lớn hơn, một cách chi tiết. Kết quả của sự khảo sát đó là cơ sở định lượng để giải thích kết quả thực nghiệm và từng bước hướng dẫn thực nghiệm.

Một trong những cơ sở quan trọng hàng đầu CHLT là phương trình Srođingơ cho trạng thái dừng. Chỉ có thể giải được chính xác phương trình này trong một số ít trường hợp. Khi xét hệ một electron một hạt nhân chúng ta sẽ thấy rõ hơn điều đó. Trên cơ sở kết quả này sẽ có một số khái niệm quan trọng của hoá học được trình bày. Cũng từ kết quả đó, một lần nữa chúng ta sẽ thấy rõ hơn về phương pháp lượng tử.

Mục tiêu

– Hai kết quả quan trọng: hàm riêng, trị riêng của toán tử Hamintơn, hệ 1 electron, 1 hạt nhân.

– Khái niệm obitan nguyên tử (AO) và các vấn đề liên quan.

– Hàm mật độ xác suất. Mây electron. Cách biểu diễn hình ảnh AO.

– Spin electron. Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái 1 electron trong nguyên tử (hàm ASO).

– Bốn số lượng tử.

Điều cần biết trước

– Số thực, số phức, hàm phức.

– Khái niệm về phương trình vi phân tuyến tính bậc hai (cấp hai).

§1. MỞ ĐẦU

1.1. Hệ toạ độ cầu

1. Hệ toạ độ Đêcac

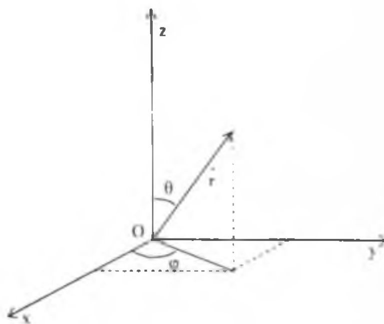
Các trục x, y, z có tương ứng với các biến số x, y, z.

2. Hệ toạ độ cầu

Có ba biến số:

Góc θ : được tạo bởi trục Oz với vectơ vị trí $\vec{r}$ là góc kinh tuyến.

Góc φ : được tạo bởi hình chiếu của $\vec{r}$ trong mặt phẳng xOy với trục Ox → φ là góc vĩ tuyến.



HÌNH IV.1. Hệ toạ độ cầu và toạ độ Đêcac

Độ dài $|\vec{r}|$ hay r (còn được gọi là modun của $\vec{r}$).

Trị số của các biến số:

$$\left.\begin{aligned} &\theta = 0 \rightarrow \pi \\ &\varphi = 0 \rightarrow 2\pi \\ &r = |\vec{r}| = 0 \rightarrow \infty \end{aligned}\right| \qquad \text{(IV.1)}$$

3. Liên hệ

Giữa toạ độ Đêcac và toạ độ cầu có liên hệ:

$$\left.\begin{aligned} &x = r\sin\theta\cos\varphi \\ &y = r\sin\theta\sin\varphi \\ &z = r\cos\theta \end{aligned}\right\} \qquad \text{(IV.2)}$$

1.2. Trường lực đối xứng xuyên tâm

1. Khái niệm

Trường lực được gọi là trường lực đối xứng xuyên tâm đúng hay chính tắc nếu lực tác dụng vào một vật chuyển động trong trường đó đi qua một điểm cố định được

chọn làm tâm của trường và độ lớn của lực tác dụng chỉ phụ thuộc vào khoảng cách từ vị trí của vật đến tâm của trường chứ không phụ thuộc vào phương.

Từ đó ta có thế năng $U(\vec{r})$ chỉ là hàm của $|\vec{r}|$, nghĩa là:

$$U = U(r) \qquad \text{(IV.3)}$$

2. Định luật bảo toàn

Một hạt chuyển động trong trường lực đối xứng xuyên tâm với vận tốc $\vec{v}$ thì:

a) Năng lượng toàn phần E của hệ được bảo toàn, tức là

$$E = T + U = const \qquad \text{(IV.4)}$$

T là động năng; U là thế năng

b) Vectơ momen động lượng $\vec{M}$ cũng được bảo toàn, nghĩa là:

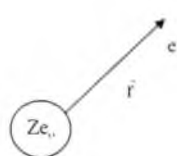
$$\vec{M} = [\vec{r} \times \vec{p}] = const \qquad \text{(IV.5)}$$

Vectơ momen động lượng $\vec{M}$ có hình chiếu trên trục z là M_z. Đây là các biến động lực nên có tương ứng các toán tử tuyến tính Hecmit ($\hat{M}^2$ đọc là toán tử bình phương của vectơ momen động), ($\hat{M}_z$ đọc là : toán tử hình chiếu của vectơ momen động trên trục z). Các toán tử đó giao hoán với nhau và giao hoán với toán tử Hamintơn của hệ. Các toán tử đó đều có hàm riêng, trị riêng tương ứng.

§2. HỆ MỘT ELECTRON MỘT HẠT NHÂN

Hệ gồm một hạt nhân tích điện dương (+) với số đơn vị điện tích bằng Z → Ze_0 (e_0 là điện tích nguyên tố); một electron, có điện tích $-e_0$, được kí hiệu là e, chuyển động quanh hạt nhân.

Có thể mô tả hệ này bằng sơ đồ như hình IV.2. Ta coi hạt nhân là gốc của hệ toạ độ (gốc O), vị trí của electron so với gốc đó được xác định bằng vectơ vị trí $\vec{r}$.



HÌNH IV.2. Mô hình hệ 1e, 1 hạt nhân
$\vec{r}$: vectơ vị trí của e

Đây chính là mô hình trường lực đối xứng xuyên tâm đúng hay chính tắc đã nêu ở trên. Do đó biểu thức tính thế năng của e trong trường hợp này là:

$$U = U(r) = -\frac{Ze_o^2}{r}.\frac{1}{4\pi\varepsilon_o} \qquad \text{(IV.6)}^{(*)}$$

Trong đó r ≡ $|\bar{r}|$ là mođun hay độ dài của vectơ vị trí. r là độ dài khoảng cách (không cần chú ý đến phương) từ vị trí electron đến hạt nhân (Để cho gọn. về sau ta gọi r là khoảng cách từ vị trí electron đến hạt nhân).

Vậy thực chất của hệ lượng tử này là xét một electron chuyển động trong trường lực hạt nhân có số đơn vị điện tích dương Ze_o.

2.1. Sơ lược về lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ một hạt nhân một electron

Đây là một trong số ít các hệ lượng tử có thể có được lời giải chính xác của phương trình Srôđingơ.

Từ mô hình của hệ (hình IV.2), ta có biểu thức của toán tử Hamintơn ứng với trạng thái dừng của một electron trong trường lực hạt nhân có số đơn vị điện tích dương Ze_o là

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze_o^2}{r} \qquad \text{(IV.7)}$$

Trong hệ toạ độ cầu. biểu thức đó có dạng

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{\wedge}{r^2}\right] + U \qquad \text{(IV.8)}$$

$\wedge$ là phần phụ thuộc góc của toán tử Laplaxơ

$$\wedge = \frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}$$

Thực tế có thể coi đây là mô hình của bài toán hệ hai hạt là hạt nhân khối lượng m_1. electron khối lượng m_2. Vậy khối lượng có mặt trong biểu thức (IV.7) là khối lượng rút gọn

---

(*) Khi dùng hệ đơn vị nguyên tử, ta quy ước $4\pi\varepsilon_o = 1$

$$\mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

Đối với nguyên tử hiđro, ta đã biết:

$m_{hn} = m_1 \approx 1836m_2 = 1836m_e$ nên

$\mu = 1836m_e^2/1837m_e \approx 0{,}99946\ m_e$

Như vậy một cách gần đúng ta coi $\mu \approx m_e$.

Sự gần đúng này được chấp nhận cho các phần sau. Do đó thay vì xét đại lượng $a = \frac{\hbar^2}{\mu e_o^2}$, ta dùng $\frac{\hbar^2}{m_e e_o^2}$, là bán kính Bo thứ nhất.

Hàm sóng $\psi(\vec{r})$ mô tả trạng thái chuyển động của electron trong trường lực đối xứng xuyên tâm được tách thành tích của hai phần:

$$\psi(\vec{r}) = R(r).\ Y(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.9)}$$

R(r) được gọi là hàm bán kính hay phần xuyên tâm.

$Y(\theta,\varphi)$ được gọi là hàm cầu hay hàm góc.

Phương trình Srôđingơ tương ứng được viết là

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \qquad \text{(IV.10a)}$$

Hay $$\hat{H}\ R(r).\ Y(\theta,\varphi) = E\ R(r).\ Y(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.10b)}$$

Dùng phép phân li biến số với cả toán tử Hamintơn $\hat{H}$ và hàm sóng $\psi(\vec{r})$, tách phương trình (IV.10b) thành:

$$\frac{r^2}{R}\nabla_r^2 R + \frac{2mr^2}{\hbar^2}[E - U(r)] = -\frac{\wedge Y}{Y} \qquad \text{(IV.11)}$$

Kí hiệu R là R(r) ; Y là $Y(\theta,\varphi)$.

∇_r^2 biểu thị toán tử nabla bình phương với biến số r.

Từ đó ta có hai phương trình :

Phương trình chỉ phụ thuộc khoảng cách r (phương trình bán kính) :

$$\frac{r^2}{R}\nabla_r^2 R + \frac{2mr^2}{\hbar^2}[E - U(r)] = \lambda \qquad \text{(IV.12)}$$

Phương trình chỉ phụ thuộc các biến số góc θ, φ:

$$\frac{\wedge Y}{Y} = \lambda \rightarrow \wedge Y + \lambda Y = 0 \qquad \text{(IV.13)}$$

Giải riêng rẽ từng phương trình trên, tập hợp các kết quả lại ta thu được hai kết quả là hàm riêng và trị riêng của phương trình Srôđingơ (IV.10).

1. Trị riêng

a) Khi giải phương trình góc (IV.13) – thực chất là giải phương trình hàm riêng trị riêng của $\hat{M}_z$ và $\hat{M}^2$ – thu được trị riêng $m\hbar$ và $l(l + 1)\hbar^2$. Vì $\hbar$ là hằng số Plăng rút gọn $(\hbar = h/2\pi)$ nên thực tế thu được m và l. Về mặt *toán học* m, l phải thoả mãn các điều kiện sau:

$$l = 0 ; 1; 2;... ; (n-1) \qquad \text{(IV.14)}$$

tức là l phải nhận trị nguyên, dương, kể cả 0.

l được gọi là số lượng tử phụ hay số lượng tử obitan.

$$m = 0 ; \pm 1 ; \pm 2;... ; \pm l \qquad \text{(IV.15)}$$

m nhận giá trị nguyên, dương hoặc âm, kể cả 0.

Vì m có liên hệ với l như (IV.15) đã chỉ ra nên còn được kí hiệu là m_l.

m_l được gọi là số lượng tử từ obitan. Một trị số của l có (2l + 1) giá trị của m_l.

b) Khi giải phương trình bán kính (IV.12) thu được:

$$n = 0 ; 1; 2; 3 ;... ; \text{nguyên} \qquad \text{(IV.16)}$$

n nhận giá trị nguyên, dương.

n được gọi là số lượng tử chính. Một giá trị của n có n giá trị l, từ 0 đến (n–1).

Với quy ước : $E \geq 0$ (IV.17)

Biểu thị năng lượng của electron khi nó bắt đầu thoát khỏi trường lực của hạt nhân.

Do đó ta chỉ xét trường hợp $E < 0$ (IV.18a)

Kết quả nhận được biểu thức:

$$E = -\frac{mZ^2e_o^4}{2n^2\hbar^2} \cdot \frac{1}{(4\pi\varepsilon_o)^2} \qquad \text{(IV.18b)}$$

Trong đó: m là khối lượng một electron (khối lượng nghỉ).

e_o là điện tích cơ sở,

$\hbar = h/2\pi$, là hằng số Plăng rút gọn.

ε_o là hằng số điện môi trong chân không.

Bốn đại lượng trên là hằng số.

Z là điện tích hạt nhân (nói đầy đủ là số đơn vị điện tích dương của hạt nhân).

Khi Z = 1 → nguyên tố xét là H, hệ đó là nguyên tử hidro.

Z = 2 → nguyên tố xét là He, hệ đó là He^+.

Z = 3 → nguyên tố xét là Li, hệ đó là Li^{2+}.

n là số lượng tử chính, có trị số theo (IV.16). Để nhấn mạnh sự liên hệ giữa E với n, người ta cũng có thể viết:

$$E_n = -\frac{mZ^2e_o^4}{2\hbar^2(4\pi\varepsilon_o)^2}\frac{1}{n^2} \qquad \text{(IV.18c)}$$

Bài tập áp dụng IV.1

Cho biết Z = 1 ; Tính E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6 theo

a) (hệ) đơn vị nguyên tử (đvn hay au).

b) (hệ) đơn vị eV.

So sánh các trị số tính được và rút ra kết luận về trị số n để E_n đạt giá trị thấp nhất (E_n là (E_n) min).

Trả lời:

a) Theo hệ đvn (xem I. 7), có (với Z = 1):

$$E_n = -\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{n^2}\ \text{(đvn)} \qquad \text{(IV.18d)}$$

Thay trị số n vào, ta có (theo đvn hoặc au hoặc hactơri):

$E_1 = -0,5$; $E_2 = -0,125$; $E_3 = -0,05(5)$;

$E_4 = -0,03125$; $E_5 = -0,02$; $E_6 = -0,013$;...

Theo (IV.18d) khi n càng lớn thì E_n càng dương.

Vậy $E_n = (E_n)$ min khi n = 1.

b) Với Z = 1 và các hằng số đã biết, ta có

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2} eV \qquad \text{(IV.18a)}$$

Thay trị số n, tính lần lượt được (theo eV):

$E_1 = -13,6$; $E_2 = -3,4$; $E_3 = -1,5(1)$;

$E_4 = -0,85$; $E_5 = -0,544$; $E_6 = -0,378$;...

Cũng như trên, ta thấy

$E_n = (E_n)$ min khi n = 1.

Bài tập áp dụng IV.2

Cho n = 2: tính E_2 cho H, He^+, Li^{2+} theo: a) đvn; b) eV.

Nhận xét quy luật liên hệ giữa E_n (khi n = const) với Z.

Trả lời:

a) Với n = 2, thay các trị số đã biết, khi tính theo đvn thì

$E_2 = -0,125 . Z^2$ (IV.18f)

Khi Z = 1 → H thì $E_2 = -0,125$

Khi Z = 2 → He^+ thì $E_2 = -0,500$

Khi Z = 3 → Li^{2+} thì $E_2 = -1,125$.

Theo (IV.18f), khi n = const thì *E_n càng thấp nếu Z càng lớn*.

Với n = 2, theo eV, ta có

$E_2 = -3,4 . Z^2$ (IV.18g)

Khi Z = 1 → H thì $E_2 = -3,4$

Khi Z = 2 → He^+ thì $E_2 = -13,6$

Khi Z = 3 → Li^{2+} thì $E_2 = -30,6$.

Cũng có kết luận như ở a) là *E_n càng thấp nếu Z càng lớn.*

Từ hai bài tập áp dụng trên, ta cần nhớ hai quy luật:

Khi Z cố định, năng lượng E_n đạt cực tiểu khi n thấp nhất. Khi n cố định, năng lượng E_n càng thấp nếu Z càng lớn.

Trạng thái mà hệ lượng tử có năng lượng thấp nhất là trạng thái cơ bản.

Cùng với trị riêng năng lượng E_n, ta có bộ ba số lượng tử là n, l, m_l.

Số lượng tử chính n được dùng để chỉ lớp electron hay số thứ tự chu kì của nguyên tố hoá học như sau:

Trị số của n	1	2	3	4	5	6	7...	
Lớp electron	K	L	M	N	O	P	Q...	(IV.19)
Chu kì	I	II	III	IV	V	VI	VII...	

Trị số của số lượng tử obitan l được dùng để chỉ phân lớp electron hay kí hiệu obitan nguyên tử như sau:

Trị số của *l*	0	1	2	3	4...	
Kí hiệu obitan hay phân lớp electron	s	p	d	f	g...	(IV.20)

Kí hiệu s, p, d, f là viết tắt của mỗi từ tiếng Anh tương ứng được dùng trong quang phổ học như sau:

s: sharp (rõ hay nét); p: principal (chính)

d: diffuse (phân tán); f: fundamental (cơ bản).

Những kí hiệu tiếp theo là chữ cái sau f trong dãy thứ tự các chữ đó.

Mỗi giá trị của số lượng tử m_l cho một obitan nguyên tử (xem thêm ở điểm 2. sau đây).

1. Hàm riêng

a) Khi giải phương trình góc (IV.13):

Trước hết thu được hàm riêng của $\hat{M}_z$ là

$$\Phi(\varphi) \sim e^{im\varphi} \qquad \text{(IV.21)}$$

Trong đó: e = 2,7183 là cơ số logarit tự nhiên (Nêpe),

i = $\sqrt{-1}$, đơn vị ảo,

m hay m_l đã xét ở trên (xem IV.15),

φ là góc vĩ tuyến.

Sau đó thu được hàm riêng của $\widehat{M^2}$ có dạng:

$$Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = \sqrt{\frac{(l-|m|)!\,(2l+1)}{(l+|m|)!\,4\pi}}\,P_l^{|m|}(\cos\theta)\,.\,e^{im\varphi} \qquad \text{(IV.22)}$$

Trong đó: π là số pi,

các số lượng tử l, m_l đã nêu ở trên. Cần chú ý, theo (IV.15) m_l có thể âm, ở đây chỉ xét |m|,

$P_l^{|m|}(\cos\theta)$ là đa thức Lagiăngđrơ.

(Dấu ! chỉ lấy giai thừa của thừa số trong ngoặc trước dấu !).

Từ (IV.22) ta thấy hàm cầu *Y liên hệ hàm số với hai biến số góc của toạ độ cầu là θ, φ; Y liên hệ thông số với hai số lượng tử l, m_l.*

Cũng theo (IV.22), *hàm cầu* $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ *nói chung là hàm phức* (vì trong biểu thức chứa đơn vị ảo i).

Hàm cầu $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ là hàm chuẩn hoá, thoả mãn các điều kiện của hàm sóng.

BẢNG IV.1. Biểu thức một số hàm cầu đã chuẩn hoá và các trị riêng

$|\overline{M}| = \sqrt{l(l+1)}\,\hbar$, $M_z = m_l\hbar$ tương ứng.

l	m_l	$Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$	M_z	$\lvert\overline{M}\rvert$
0	0	$Y_{00} = 1/\sqrt{4\pi}$	0	0
1	0	$Y_{10} = \sqrt{3/4\pi}\cos\theta$	0	$\sqrt{2}\,\hbar$
	1	$Y_{11} = \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{i\varphi}$	$+\hbar$	
	-1	$Y_{1-1} = \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{-i\varphi}$	$-\hbar$	

2	0	$Y_{20} = \sqrt{5/16\pi}\,(3\cos^2\theta - 1)$	0	$\sqrt{6}\,\hbar$
	1	$Y_{21} = \sqrt{15/8\pi}\,\sin\theta\cos\theta e^{i\varphi}$	$+\hbar$	
	−1	$Y_{2,-1} = \sqrt{15/8\pi}\,\sin\theta\cos\theta e^{-i\varphi}$	$-\hbar$	
	2	$Y_{22} = \sqrt{15/32\pi}\,\sin^2\theta e^{2i\varphi}$	$+2\hbar$	
	−2	$Y_{2,-2} = \sqrt{15/32\pi}\,\sin^2\theta e^{-2i\varphi}$	$-2\hbar$	

Vậy hàm riêng thu được khi giải phần góc của phương trình Srôđingơ là hàm cầu $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$, là một hàm toán học thoả mãn đầy đủ các điều kiện của hàm sóng, trong đó cần lưu ý đây là hàm chuẩn hoá, nói chung là phức.

b) Khi giải phương trình bán kính (IV.12), cùng với trị riêng E_n và số lượng tử chính n, thu được hàm riêng là hàm bán kính $R_{nl}(r)$ như sau:

$$R_{nl}(r) = -\sqrt{\frac{4(n-l-1)!}{n^4[(n+1)!]^3}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)^{l} e^{-Zr/na_o}\, L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right) \qquad \text{(IV.23)}$$

Trong đó: Dấu − được đặt trước để hàm $R_{nl}(r)$ trở nên dương khi r bé, tức là gần hạt nhân.

n, l là các số lượng tử chính và số lượng tử obitan.

Z là số đơn vị điện tích dương hạt nhân.

a_o là bán kính Bo thứ nhất, $a_o = \frac{\hbar^2}{me_o^2} \approx 0{,}529.10^{-8}\text{cm} = 0{,}529$ Å.

e là cơ số lôgarit tự nhiên.

$L_{n+1}^{2l+1}\left(\frac{2Zr}{na_o}\right)$ là đa thức Laghe.

r là biến số, chỉ khoảng cách từ hạt nhân đến vị trí electron đang xét.

Hàm bán kính $R_{nl}(r)$ là hàm toán học đã được chuẩn hoá, hàm $R_{nl}(r)$ là hàm thực (vì trong biểu thức không chứa đơn vị ảo i). Hàm $R_{nl}(r)$ liên hệ hàm số với biến số r, liên hệ thông số với hai số lượng tử n, l.

BẢNG IV.2. Một số hàm bán kính $R_{nl}(r)$ đã chuẩn hoá của hệ một electron một hạt nhân

$$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . e^{-Zr/a_o}$$

$$R_{20}(r) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . \left(2 - \frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/a_o}$$

$$R_{21}(r) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} . r\, e^{-Zr/a_o}$$

Kí hiệu $R_{nl}(r)$ được đọc theo thứ tự R – n – l. Chẳng hạn $R_{10}(r)$ đọc là R – một – không (không đọc là R mười). Gọi $R_{nl}(r)$ là hàm bán kính là theo thói quen. Thực ra r chỉ có ý nghĩa là khoảng cách. Nếu gọi r là bán kính sẽ dễ bị ngộ nhận là electron chuyển động quanh hạt nhân với quỹ đạo có bán kính r! Có lẽ nên gọi $R_{nl}(r)$ là hàm xuyên tâm hay hàm khoảng cách.

c) Kết hợp hai phần hàm riêng trên – tức là hàm riêng ứng với phương trình góc và hàm riêng ứng với phương trình bán kính – *ta có hàm riêng của toán tử Hamintơn* $\hat{H}$ *là hàm sóng* $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ *mà*

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) \,.\, Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \qquad \text{(IV.24)}$$

Hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ *là hàm tích của hai hàm: hàm bán kính* $R_{nl}(r)$ *và hàm góc* $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$. *Hàm* $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ nói chung là một hàm phức (vì là tích của một hàm thực $R_{nl}(r)$ với một hàm nói chung là hàm phức $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$).

Sự kết hợp bảng (IV.1) với (IV.2) cho ta điều kiện để hình dung về hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ như bảng IV.3.

BẢNG IV.3. Một số hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ của hệ một electron một hạt nhân

SỐ LƯỢNG TỬ n	l	m_l	HÀM BÁN KÍNH $R_{NL}(r)$	HÀM CẦU $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$
1	0	0	$2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . e^{-Zr/a_o}$	$1/\sqrt{4\pi}$
2	0	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . \left(2-\frac{Zr}{a_o}\right)e^{-Zr/a_o}$	$1/\sqrt{4\pi}$
2	1	0	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} . r\, e^{-Zr/a_o}$	$\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$
2	1	1	"	$\sqrt{3/8\pi}\sin\theta$
2	1	−1	"	$\sqrt{3/8\pi}\sin\theta$

Bài tập áp dụng IV.3

1) Hãy viết biểu thức đầy đủ của mỗi hàm sóng sau đây cho hệ một electron một hạt nhân:

$$\psi_{100}(\vec{r}),\ \psi_{211}(\vec{r}),\ \psi_{21(-1)}(\vec{r})$$

2) Viết các hàm sóng như câu 1 cho H theo đơn vị nguyên tử (đvn).

Trả lời:

1) Theo bảng IV.3 ở trên ta có

$$\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)\, Y_{00}(\theta,\varphi) = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . e^{-Zr/a_o} . 1/\sqrt{4\pi}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} . e^{-Zr/a_o}$$

$$\psi_{211}(\vec{r}) = R_{21}(r)\, Y_{11}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} . r\, e^{-Zr/2a_o} . \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21(-1)}(\vec{r}) = R_{21}(r)\, Y_{1(-1)}(\theta,\varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{5/2} . r\, e^{-Zr/2a_o} . \sqrt{3/8\pi}\sin\theta e^{-i\varphi}$$

2) Theo đầu bài ta có thêm hai điều kiện : Z = 1 và a_o = 1.

Vậy $\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)\, Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{r}$

$$\psi_{211}(\vec{r}) = R_{21}(r)\, Y_{11}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} .\, r\, e^{-Zr/2} .\, \sqrt{3/8\pi}\, \sin\theta e^{i\varphi}$$

$$\psi_{21(-1)}(\vec{r}) = R_{21}(r)\, Y_{1(-1)}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{6}} .\, r\, e^{-Zr/2} .\, \sqrt{3/8\pi}\, \sin\theta e^{-i\varphi}$$

Trong một số tài liệu, hệ đơn vị nguyên tử (đvn) được áp dụng khi đưa ra bảng biểu thức các hàm sóng như bảng IV.2. Ở đây vì mục đích dạy học nên chúng tôi chưa dùng đvn ngay khi lập bảng đó.

Bài tập áp dụng IV.4

1) Hãy cho biết những điểm giống nhau, khác nhau giữa hai biểu thức của hai hàm sóng $\psi_{100}(\vec{r})$ và $\psi_{200}(\vec{r})$.

2) Với điều kiện nào thì hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ là hàm thực? hàm phức?

Trả lời:

1) Theo cách thực hành như ở bài tập áp dụng IV.3 ta có hai biểu thức:

$$\psi_{100}(\vec{r}) = R_{10}(r)\, Y_{00}(\theta, \varphi) = 2\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2} .\, e^{-Zr/a_o} .\, 1/\sqrt{4\pi} \qquad (a)$$

$$\psi_{200}(\vec{r}) = R_{20}(r)\, Y_{00}(\theta, \varphi) = \frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_o}\right)^{3/2}\left(2 - \frac{Zr}{a_o}\right) .\, e^{-Zr/a_o} .\, 1/\sqrt{4\pi} \qquad (b)$$

Xét các vấn đề chính, ta thấy hai biểu thức đó:

+ Giống nhau: – cả hai hàm này đều là hàm thực;

– có hàm $Y_{00}(\theta, \varphi)$ như nhau.

(có thể gộp hai ý này thành một).

+ Khác nhau: ở phần hàm bán kính. Trong hàm R_{10} (xem (a)), trước thừa số e^{-Zr/a_o} là hằng số 1 (đơn vị); còn trong hàm R_{20} (xem (b)), trước thừa số có luỹ thừa đó, là biểu thức $\left(2 - \frac{Zr}{a_o}\right)$, biểu thức này sẽ làm hàm R_{20} và do đó cả hàm $\psi_{200}(\vec{r})$ triệt tiêu khi $2 = \frac{Zr}{a_o}$ (xem thêm ở phần sau).

2) Như đã nhận xét ở trên, do hàm cầu $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ nói chung là hàm phức nên hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ cũng là hàm nói chung phức.

Khi m ≠ 0 thì thừa số $e^{im\varphi}$ có mặt trong biểu thức hàm sóng, nghĩa là hàm sóng $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ và do đó hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ là hàm phức.

Khi m = 0 thì thừa số $e^{im\varphi} = e^{0} = 1$, hàm sóng nói trên là hàm thực.

Từ bài tập áp dụng IV.4 trên ta cần lưu ý kết luận:

Hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ nói chung là hàm phức, trừ trường hợp $m_l = 0$ nó là hàm thực.

d) Ngoài các vấn đề đã xét, khi đề cập đến hàm riêng của toán tử $\hat{H}$ là $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ còn phải xét một số vấn đề sau đây:

Vì hàm cầu hay *hàm điều hoà cầu* $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ *là chung cho mọi chuyển động của vi hạt trong trường đối xứng xuyên tâm* nên thực tế thay vì đề cập hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ người ta thường đề cập hàm cầu này. Đó là một hàm toán học thuần tuý nên có thể là hàm phức. Tuy nhiên như ta đã biết, hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ là hàm sóng vật chất đơ Brơi.

Hàm đó liên đới với chuyển động của vi hạt; nói cách khác, hàm đó mô tả trạng thái có thực của một vi hạt. Vì vậy cần dùng hàm thực. Vấn đề đặt ra là phải chuyển hàm cầu phức thành hàm cầu thực.

Dùng các hệ thức $\cos\alpha = (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})/2$;

$\sin\alpha = (e^{i\alpha} + e^{-i\alpha})/2i$, trong đó $\alpha = |m_l|\varphi$ với $|m_l|$ là trị tuyệt đối của m_l, ta viết lại biểu thức của các hàm cầu phức $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$, $Y_{l(-m_l)}(\theta,\varphi)$. Áp dụng nguyên lí chồng chất trạng thái, lấy tổ hợp tuyến tính các hàm phức đó:

$$Y_{+} = \frac{1}{\sqrt{2}}(Y_{11} + Y_{1(-1)}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi \qquad \text{(IV.25)}$$

$$Y_{-} = \frac{1}{i\sqrt{2}}(Y_{11} - Y_{1(-1)}) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi \qquad \text{(IV.26)}$$

Chú ý hình IV.1 và biểu thức IV.2, ta thấy:

$$\cos\theta = \frac{z}{r} \text{ nên } Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\frac{z}{r} \qquad \text{(IV.27a)}$$

Tương tự ta có:

$$\sin\theta\sin\varphi = \frac{y}{r} \text{ nên } Y_- = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\frac{y}{r} \quad \text{(IV.28a)}$$

$$\sin\theta\cos\varphi = \frac{x}{r} \text{ nên } Y_+ = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}.\frac{x}{r} \quad \text{(IV.29a)}$$

Nếu ta chú ý đến các trục toạ độ z, y, x sẽ có

$$p_z = Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \quad \text{(IV.27b)}$$

$$p_y = Y_- = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi \quad \text{(IV.28b)}$$

$$p_x = Y_+ = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi \quad \text{(IV.29a)}$$

Đó là ba hàm p_z, p_y, p_x vẫn thường được đề cập.

Cần lưu ý cả ba hàm đó đều mô tả trạng thái electron có số lượng tử l = 1 nhưng chỉ có p_z ứng với $m_l = 0$, còn hai hàm p_y và p_x không ứng với $m_l = +1$ hay $m_l = -1$.

3. Kết luận

Lời giải chính xác phương trình Srôđingơ $\hat{H}\psi = E\psi$ cho hệ một electron một hạt nhân có số đơn vị điện tích hạt nhân Ze_o thu được hàm riêng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ – nói chung là hàm phức – và trị riêng tương ứng là năng lượng $E_n = -\dfrac{mZ^2e_o^4}{2n^2\hbar^2}.\left(\dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2$ *cùng bộ ba số lượng tử n, l, m_l.*

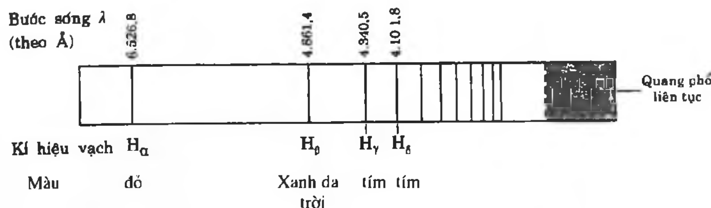
2.2. Quang phổ nguyên tử hiđro

1. Mô tả

Quang phổ nguyên tử hiđro – một quang phổ phát xạ đơn giản nhất – có thể thu được bằng thực nghiệm như sau: phóng điện qua một ống mao quản chứa khí hiđro ở áp suất rất thấp – vào khoảng vài mmHg – còn gọi là hiđro loãng, nhờ một máy quang phổ lăng kính mà thu được quang phổ vạch.

Ở một vùng bước sóng xác định, ta có một *dãy* tương ứng gồm các vạch phổ rời nhau. ***Các vạch phổ rời nhau là dấu hiệu đặc trưng của quang phổ nguyên tử – là quang phổ vạch.***

Ở vùng ánh sáng nhìn thấy (vùng khả kiến) thực nghiệm cho kết quả dãy Banmơ như sau:



HÌNH IV.3. Các vạch của dãy Banmơ trong vùng nhìn thấy của quang phổ nguyên tử hiđro

2. Giải thích

Từ lời giải chính xác phương trình Srôđingơ, ta thu được biểu thức tính năng lượng (IV.18c). Với nguyên tử hiđro, nghĩa là với Z = 1, ta có

$$E_n = -\frac{mZ^2e_o^4}{2n^2\hbar^2} \qquad \text{(IV.30a)}^{(*)}$$

Vì $\hbar = h/2\pi$ nên

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e_o^4}{n^2h^2} \qquad \text{(IV.30b)}$$

Như vậy, khi electron trong nguyên tử hiđro ở trạng thái ứng với hàm sóng $\psi(r)$ có trị n xác định sẽ có một năng lượng E_n xác định. Chẳng hạn ta có hai trạng thái sau đây:

Trạng thái có n nhỏ (hay thấp), n_t, năng lượng E_t.

Trạng thái có n lớn (hay cao), n_c, năng lượng E_c.

Theo (IV.30b) ta có hai biểu thức năng lượng là

(*) Biểu thức này được dùng để có sự phù hợp với thuyết Bo, với quy ước $4\pi\varepsilon_o = 1$.

$$E_t = -\frac{2\pi^2 me_o^4}{n_t^2 h^2}; \qquad E_c = -\frac{2\pi^2 me_o^4}{n_c^2 h^2} \qquad \text{(IV.30c)}$$

Theo bài tập áp dụng IV.1: trị số n càng cao thì năng lượng E_n tương ứng càng dương hay càng cao. Vậy E_c cao hơn E_t. ***Do đó khi electron ở** mức năng lượng* E_c chuyển về trạng thái có mức năng lượng E_t thấp hơn sẽ phát ra hay giải phóng ra một năng lượng ΔE mà

$$\Delta E = E_c - E_t \qquad \text{(IV.31a)}$$

Năng lượng ΔE này được phát ra dưới dạng bức xạ sóng điện từ có tần số ν:

$$\Delta E = h\nu \qquad \text{(IV.31b)}$$

Chú ý: $\nu = \frac{c}{\lambda}$, với c là tốc độ ánh sáng trong chân không, ta có

$$hc\frac{1}{\lambda} = E_c - E_t = \frac{2\pi^2 me_o^4}{h^2}\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$$

Vậy

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2\pi^2 me_o^4}{ch^3}\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \qquad \text{(IV.32)}$$

Kí hiệu

$$R_H = \frac{2\pi^2 me_o^4}{ch^3} \qquad \text{(IV.33)}$$

R_H *được gọi là hằng số Ritbe* (vì tất cả đại lượng ở vế phải đều là hằng số). Do đó

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) \qquad \text{(IV.34)}$$

Bước sóng λ của bức xạ điện từ do electron chuyển từ trạng thái có E_c xuống trạng thái có E_t được xác định theo (IV.32) hay (IV.34); $\bar{\nu}$ *được gọi là số sóng.*

Bài tập áp dụng IV.5

Hãy tính trị số (kèm theo đơn vị) của R_H từ:

a) Các số liệu của các hằng số trong (IV.33).

b) Thực nghiệm cho biết vạch đỏ có $\lambda \approx 6565$ Å.

Trả lời:

a) Dùng giá trị các hằng số sau đây: $h = 6{,}625.10^{-27}$ erg.s; $c = 2{,}99792458.10^{10}$ cm.s^{-1}; $e_o = 4{,}803.10^{-10}$ uescgs ; $m \approx 9{,}1093897.10^{-28}$g;

$$R_H = \frac{2(3{,}1416)^2.9{,}1093897.10^{-28}.(4{,}803.10^{-10})^4}{\left(6{,}625.10^{-27}\right)^3.2{,}99792458.10^{10}}$$

$$R_H \simeq 109772{,}35 \text{ cm}^{-1}.$$

b) Vạch đỏ trong quang phổ vạch của hiđro ứng với sự chuyển dời electron từ $n_c = 3$ về $n_t = 2$.

Theo (IV.34)

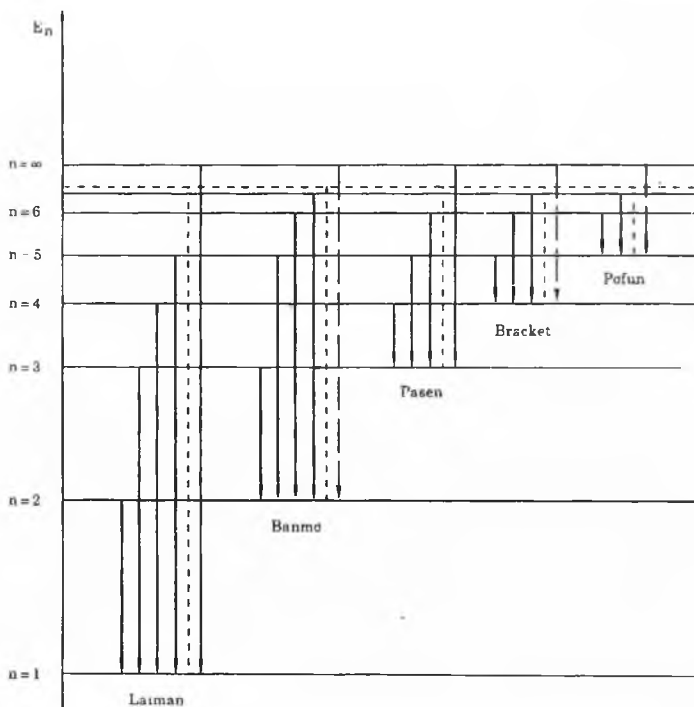
$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{4} - \frac{1}{9}\right)$$

Vậy

$$R_H = \frac{36}{5.6563.10^{-8}} \approx 109622 \text{ cm}^{-1}$$

(Như vậy R_H tính theo thực nghiệm hơi nhỏ hơn tính theo lí thuyết).

Dựa vào liên hệ giữa sự chuyển dời electron với bức xạ năng lượng kèm theo, ta có sơ đồ các dãy vạch của quang phổ phát xạ của nguyên tử hiđro như sau (hình IV.4):



HÌNH IV.4. Một số dãy của quang phổ vạch hiđro

Dãy Laiman gồm các vạch ứng với sự chuyển dời electron từ mức năng lượng có $n \geq 2$ về mức $n = 1$. Dãy này ở trong vùng tử ngoại (tím).

Dãy Banmơ gồm các vạch ứng với sự chuyển dời electron từ mức năng lượng có $n \geq 3$ về mức $n = 2$. Dãy này ở trong vùng khả kiến.

Dãy Pasen gồm các vạch ứng với sự chuyển dời electron từ mức năng lượng có $n \geq 4$ về mức $n = 3$. Dãy này ở trong vùng hồng ngoại.

...

Cần lưu ý trong mỗi dãy đó gồm có một số vạch tách rời nhau; ngoài ra còn có phần các vạch không tách rời khỏi nhau, tạo ra vùng phổ liên tục (xem hình IV.3). Miền liên tục này nằm ở vùng có bước sóng λ ngắn hơn giới hạn của dãy. Ta chỉ xét phần gồm các vạch tách rời nhau.

Bài tập áp dụng IV.6

Hãy tính bước sóng λ và số sóng của vạch phổ đầu và vạch phổ cuối (giới hạn) của dãy Laiman, của dãy Banmơ.

Biết từ thực nghiệm thu được $R_H = 109678\ cm^{-1}$.

Trả lời:

Xét dãy Laiman:

Vạch đầu: $n_t = 1$; $n_c = 2$, theo (IV.34):

$$\bar{\nu} = R_H\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{2^2}\right) = 0{,}75\ .\ R_H \approx 82258{,}5\ cm^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \approx 1215\ .\ 10^{-8}\ cm = 1225\ Å.$$

Vạch cuối cùng : $n_t = 1$; $n_c = \infty$, theo (IV.34):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) = R_H = 109678\ cm^{-1}$$

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} \approx 911{,}7\ .\ 10^{-8}\ cm = 911{,}7\ Å.$$

Xét tương tự với dãy Banmơ, ta được (chú ý $n_t = 2$):

Vạch đầu: $\bar{\nu} \approx 15233.06\ cm^{-1}$; $\lambda \approx 6560$ Å.

Vạch cuối: $\bar{\nu} \approx 27419{,}5\ cm^{-1}$; $\lambda \approx 3640$ Å.

Thuyết Bo giải thích quang phổ vạch của hiđro:

Thuyết Bo cho rằng electron trong nguyên tử hiđro chuyển động trên những quỹ đạo xác định. Hình IV.5 là sơ đồ miêu tả quan niệm đó. Bán kính r_n của mỗi quỹ đạo ứng với một giá trị xác định của số lượng tử n được tính như sau:

$$r_n = n^2 \frac{h^2}{4\pi^2 m e^2} \qquad \text{(IV.35)}$$

Với n = 1 . 2 ; 3 ; ... ; nguyên.

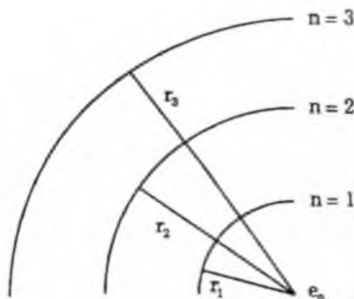
Khi n = 1. ta có r_1 là bán kính quỹ đạo Bo thứ nhất.

Thay giá trị đã biết của các đại lượng trong (IV.35), tính được

$$r_1 \approx 0.529 \text{ Å} = a_o \qquad \text{(IV.36)}$$

Đây là trị số thường được đề cập.

Năng lượng của electron ở trên một quỹ đạo xác định ứng với số lượng tử n là E_n. Năng lượng này là tổng động năng và thế năng của electron:



HÌNH IV.5. Một số quỹ đạo của electron trong H theo thuyết Bo

$$E_n = \frac{e_o^2}{2r_n} - \frac{e_o^2}{r_n} = -\frac{e_o^2}{2r_n} \qquad \text{(IV.37)}$$

Thay r_n từ (IV.35) và biến đổi, ta có:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m e_o^4}{n^2 h^2} \qquad \text{(IV.38)}$$

Biểu thức này hoàn toàn trùng với biểu thức (IV.30b) ta đã xét ở trên. Như vậy thuyết Bo giải thích một cách mĩ mãn quang phổ vạch của hiđro.

Mặc dù còn nhiều hạn chế song vào năm 1913, thành công của thuyết Bo là một điều tuyệt vời.

Về mặt lịch sử, các dãy của quang phổ hiđro đã xét ở trên được đặt tên của các nhà khoa học đã tìm ra.

Dãy Banmơ được phát hiện sớm nhất, vào năm 1885, tiếp đến là dãy Pasen (1908), sau đó là dãy Laiman (1916), sau nữa là dãy Bracket (1922), cuối cùng là dãy Pơfun (1924).

§3. MỘT SỐ KHÁI NIỆM CƠ BẢN

3.1. Hàm mật độ xác suất. Mây electron

1. Hàm mật độ xác suất

Theo tiên đề về hàm sóng (mục §1 chương III), tương ứng với mỗi hàm sóng vật chất đơ Brơi có hàm mật độ xác suất. Vậy tương ứng với hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ có hàm mật độ xác suất $|\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2$.

Trị số của hàm $|\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2$ cho biết xác suất tìm thấy electron tại một vị trí được xác định bởi vectơ $\vec{r}$ trong không gian bao quanh hạt nhân (mang điện tích Ze_o). Phạm vi không gian đó được quy định bởi khoảng xác định của hàm số $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$.

Bài tập áp dụng IV.7

Hãy tìm biểu thức của mỗi hàm mật độ xác suất sau:

$$|\psi_{100}(\vec{r})|^2,\ |\psi_{200}(\vec{r})|^2,\ |\psi_{210}(\vec{r})|^2 \text{ (xét với Z = 1).}$$

Trả lời:

Từ bảng IV.3 ta thấy, từ hàng thứ nhất đến hàng thứ ba, mỗi hàng cho ta một biểu thức của hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ tương ứng với bộ ba số lượng tử n, l, m_l. Từ đó ta có:

$$|\psi_{10}(\vec{r})|^2 = \frac{e^{-2r/a_o}}{\pi a_o^3} \quad \text{(IV.39a)}$$

$$= \frac{1}{\pi}e^{-r'} \text{ (theo đvn ; r' = 2r)} \quad \text{(IV.39b)}$$

$$|\psi_{200}(\vec{r})|^2 = \frac{1}{32\pi}.\frac{1}{a_o^5}.r^2e^{-1/a_o}.\cos^2\theta \quad \text{(IV.40a)}$$

$$= \frac{1}{32\pi}.\frac{r^2}{e^r}.\cos^2\theta \text{ (theo đvn)} \quad \text{(IV.40b)}$$

Đề nghị bạn đọc đưa ra biểu thức cho $|\psi_{210}\vec{r}|^2$;

Chú ý đặc điểm các thừa số được viết cách nhau bởi dấu phép nhân (.) trong (IV.39b) và (IV.40b).

Do hàm sóng toạ độ không gian $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ được viết dưới dạng tích của hàm bán kính $R_{nl}(r)$ và hàm góc $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ nên hàm mật độ xác suất ta vừa tách cũng được tách riêng (hay độc lập).

Tương ứng hàm góc hay hàm cầu $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ ta có hàm mật độ xác suất theo góc (độc lập với bán kính) $|Y_{lm_l}(\theta,\varphi)|^2$.

Chẳng hạn:

Hàm $Y_{00} = \dfrac{1}{4\pi}$ có tương ứng $|Y_{00}|^2 = \dfrac{1}{4\pi}$ (IV.41)

Hàm $Y_{10} = \sqrt{\dfrac{3}{4\pi}}\cos\theta$ có tương ứng

$$|Y_{10}|^2 = \left|\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta\right|^2 = \frac{3}{4\pi}\cos^2\theta \qquad \text{(IV.42)}$$

...

Để tìm hàm mật độ xác suất tương ứng với hàm bán kính $R_{nl}(r)$, trước hết ta xét xác suất tìm thấy electron trong một thể tích vô cùng nhỏ, được gọi là nguyên tố thể tích (kí hiệu là dV hay $d\tau$) của không gian. Ta có

$$dV = d\tau = dxdydz = r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi = r^2 dr d\Omega \qquad \text{(IV.43)}$$

trong đó nguyên tố góc khối $d\Omega = \sin\theta d\theta d\varphi$;

Xác suất tìm thấy electron trong nguyên tố thể tích dV là

$$|\psi(\vec{r})|^2 dV = |\psi(\vec{r})|^2 r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(IV.44)}$$

Xét xác suất tìm thấy electron trong một lớp cầu mỏng có tâm ở hạt nhân, bán kính trong là r, bán kính ngoài là r + dr ; kí hiệu xác suất này là P(r). Ta có:

$$P(r) = \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left|\psi(\vec{r})\right|^2 r^2 dr\sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(IV.45)}$$

Đưa biểu thức $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R(r)Y(\theta,\varphi)$ vào (IV.45).

Ta có

$$P(r) = R^2 r^2 dr\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left|Y(\theta,\varphi)\right|^2 \sin\theta d\theta d\varphi \qquad \text{(IV.46)}$$

Hàm cầu là hàm chuẩn hoá nên thừa số $\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\left|Y(\theta,\varphi)\right|^2\sin\theta d\theta d\varphi = 1$

Do đó $P(r) = R^2r^2dr$ (IV.47)

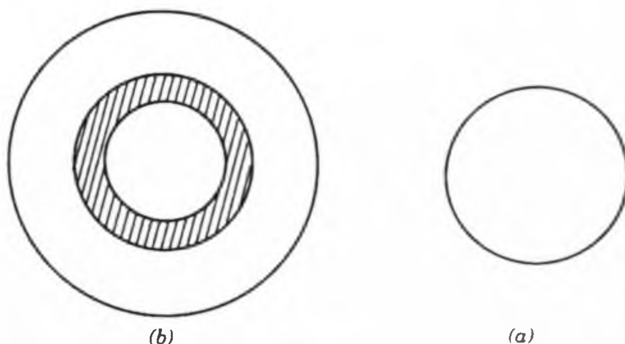
Hàm R^2r^2 ***được gọi là hàm phân bố*** (xác suất) ***theo bán kính*** (độc lập với góc).

Vấn đề tiếp theo là hình ảnh của hàm sóng và hàm mật độ xác suất tương ứng. Cần lưu ý các hàm này đều là các biểu thức của hàm số nên thực chất các hình ảnh sẽ xét là kết quả của sự biểu diễn các hàm số trong không gian.

Để dễ hình dung kết quả biểu diễn đó, phải lưu ý hệ lượng tử được xét là hệ thực, xét sự chuyển động của electron trong không gian bao quanh hạt nhân. Điểm chung thứ hai cần lưu ý là hệ trục toạ độ cơ sở vẫn là hệ toạ độ Đềcac, gốc toạ độ chia mỗi trục ra hai phần: phần dương (+) và phần âm (–). Dấu + hay – chỉ có ý nghĩa khi xét hàm sóng ; còn hàm mật độ xác suất tương ứng luôn luôn chỉ có dấu dương.

Từ bảng IV.3 và các biểu thức tương ứng của hàm mật độ xác suất trong bài tập áp dụng IV.6 (chẳng hạn (IV.39a) hay (IV.39b)) cho thấy hàm ψ_{100}, $|\psi_{100}|^2$, ψ_{200}, $|\psi_{200}|^2$; ... nói chung là hàm trạng thái s, chỉ phụ thuộc biến số r, không phụ thuộc góc θ, φ. Do đó *các hàm s và hàm mật độ xác suất tương ứng có đối xứng cầu*. *Hàm s* (và hàm mật độ xác suất tương ứng) *luôn có dấu +*.

Hình IV.6 sau đây biểu diễn hình ảnh một số hàm ns. Hình IV.6a là hàm 1s; IV.6b là hàm 2s. Phần gạch chéo (///) trong hình IV.6b biểu thị mặt nút của hàm 2s.



HÌNH IV.6. Hình ảnh hàm cầu Y_{00} (a) và hàm mật độ xác suất tương ứng (b)

Các hàm còn lại ψ_{210}, ψ_{211},... (hàm p, d, f) có biểu thức chứa cả hai loại biến số khoảng cách r và góc θ, φ nên không có đối xứng cầu và luôn có phần +, phần –. Trong thực tế người ta thường xét riêng phần cầu và phần khoảng cách (xuyên tâm).

Để có được hình ảnh hàm cầu p, d, f, ... ta phải xét hàm thực ; chẳng hạn với hàm p, ta xét (IV.27b) ; (IV.28b) ; (IV.29b). Xét hình ảnh hàm cầu Y_{10} hay hàm p_z và hàm mật độ xác suất tương ứng của nó. Theo (IV.27b), ta có:

$$Y_{10} = p_z = \sqrt{3/4\pi}\cos\theta$$

Nếu dùng $1/\sqrt{4\pi}$ làm đơn vị, ta sẽ có

$$Y_{10} = p_z = \sqrt{3}\cos\theta \qquad \text{(IV.27c)}$$

Hàm mật độ xác suất tương ứng là

$$|Y_{10}|^2 = (\sqrt{3}\cos\theta)^2 \qquad \text{(IV.27d)}$$

Xét sự tạo ra hình ảnh của hàm Y_{10} (chú ý trục z).

Khi $\theta = 0 \rightarrow 90°$, hình ảnh của hàm này là hình cầu đường kính $\sqrt{3}$. Hình cầu này ở phần (+) của trục z.

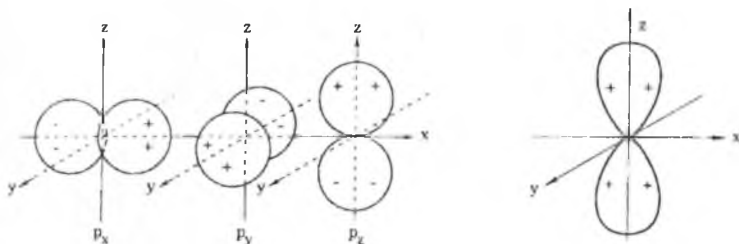
Khi $\theta = 90 \rightarrow 180°$ (hay $\pi/2 \rightarrow \pi$), hình ảnh hàm Y_{10} tương tự trên, nhưng ở phần (–) của trục z.

Hai hình cầu đó tiếp xúc với nhau tại gốc toạ độ, như vậy trong mặt phẳng xOy (mặt phẳng vuông góc với trục z) không có điểm biểu diễn

của hàm p_z ; ta nói *hàm p_z triệt tiêu (bằng 0) trong mặt phẳng xOy*. Dùng khái niệm điểm nút đã đề cập ở mục §3 chương III, *mặt phẳng xOy là mặt phẳng nút hay mặt nút của hàm Y_{10} hay hàm p_z* (Hình IV.7a).

Vậy hình dạng (hình ảnh) hàm Y_{10} hay hàm p_z gồm hai hình cầu như nhau phân bố trên trục z đối xứng nhau qua mặt phẳng xOy (là mặt nút của hàm p_z), hình cầu ở phần (+) trục z ứng với phần dương của hàm p_z, hình cầu ở phần (–) trục z ứng với phần âm của hàm p_z.

Các hàm p_x, p_y cũng có hình ảnh tương tự hình ảnh hàm p_z : các hàm đó phân bố đối xứng trên trục x, trục y tương ứng. Hình IV.7a đưa ra hình dạng ba hàm cầu đó.



HÌNH IV.7. Hình dạng hàm cầu 2p, hàm mật độ xác suất $|2p_z|^2$

Hình ảnh (hình dạng) hàm mật độ xác suất $|Y_{10}|^2$ (hay $|2p_z|^2$) tương ứng với hàm Y_{10} được xây dựng dựa vào biểu thức (IV.27d) thể hiện ở hình IV.7b. Hình dạng hàm này cũng gồm hai phần phân bố trên trục z, đối xứng nhau qua mặt phẳng nút xOy (của hàm $2p_z$). So sánh với hình dạng của hàm $2p_z$, hình dạng hàm mật độ xác suất $|2p_z|^2$ có hai điểm khác căn bản:

– Kích thước của hàm $|2p_z|^2$ khác kích thước của hàm $2p_z$ khi xét cùng một giá trị góc θ. Do đó hình dạng $|2p_z|^2$ không còn là hai hình cầu nữa[1].

---

[1] Hình dạng của hàm mật độ xác suất $|2p_z|^2$ (hay $|2p_x|^2$, $|2p_y|^2$) được mô tả cho dễ nhớ là "số tám 8 tròn xoay" hay "hình quả tạ đôi cầm tay". Đừng lẫn giữa hình dạng của hàm cầu 2p (x hoặc y hoặc z) với hàm mật độ xác suất tương ứng !

– Hàm $|2p_z|^2$ chỉ có giá trị dương.

Hàm mật độ xác suất tương ứng với hàm cầu $2p_x$ là $|2p_x|^2$, $2p_y$ là $|2p_y|^2$ cũng có hình dạng tương tự hình dạng hàm $|2p_z|^2$ như vừa nêu trên.

Theo phương pháp trên sẽ thu được hình ảnh của các hàm cầu d và hàm mật độ xác suất tương ứng. Hình ảnh các hàm mật độ xác suất liên quan đến các hàm cầu d sẽ được nêu ra ở mục III. Cần lưu ý trong mỗi hình của hàm cầu d đều có hai mặt nút là mặt phẳng chứa gốc toạ độ.

Tiếp tục xét một số nét về hình ảnh hàm bán kính $R_{nl}(r)$ và hàm phân bố xác suất theo bán kính tương ứng $|R_{nl}(r)|^2r^2$ (viết gọn là R^2r^2).

Áp dụng biểu thức của hàm $R_{nl}(r)$ ở bảng (IV.3) : khi xét với Z = 1 và lấy a_o đúng, ta có các biểu thức hàm $R_{nl}(r)$ đối với hiđro, từ đây có biểu thức của hàm R^2r^2 tương ứng. Hình ảnh của các hàm đó được trình bày như hình IV.8.

Trong hình IV.8a, trục tung là trị số của hàm $R_{nl}(r)$, trục hoành là độ dài r. Xét từ trên xuống ta thấy:

Hàm 1s hoàn toàn ở phần dương.

Hàm 2s có phần dương, sau chuyển sang phần âm : như vậy R_{1s} đổi dấu một lần, tức là có một mặt nút.

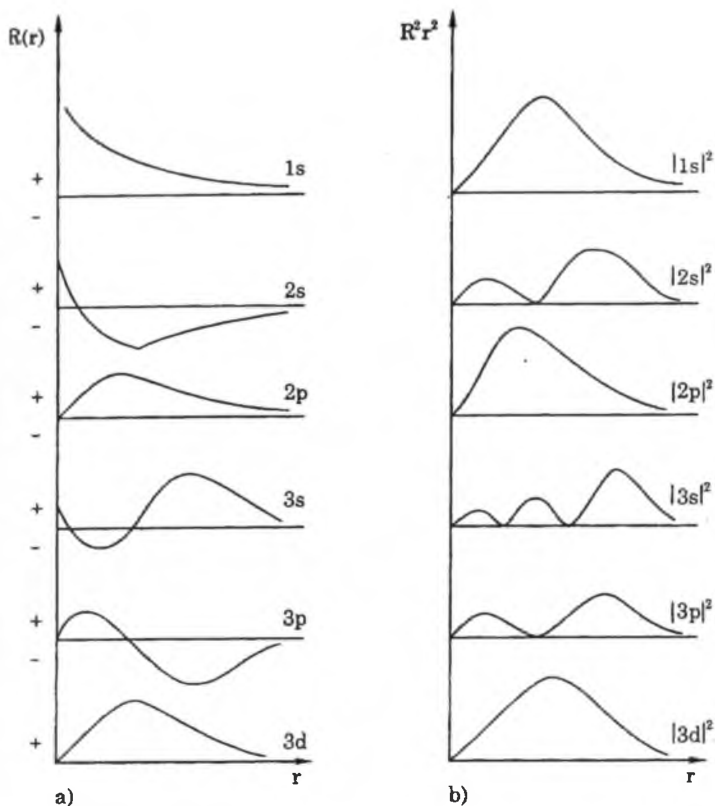
Hàm 2p chỉ ở phần dương.

Hàm 3s đổi dấu hai lần, có hai mặt nút.

Hàm 3p đổi dấu một lần, có một mặt nút.

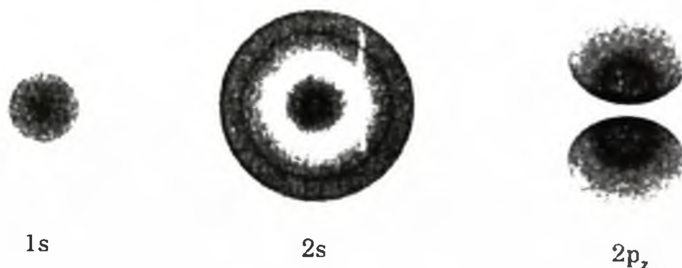
...

Hàm phân bố xác suất theo bán kính tương ứng R^2r^2 được trình bày ở hình IV.8b, chỉ có giá trị dương.



HÌNH IV.8. a) Hình ảnh một số hàm bán kính $R_{nl}(r)$
b) Hình ảnh một số hàm phân bố xác suất theo bán kính tương ứng R^2r^2

Từ đó tính được xác suất có mặt của electron ở bất cứ khu vực nào trong không gian quanh hạt nhân có khoảng cách đến hạt nhân là r. *Mỗi trị số đó được biểu thị bằng một chấm (.). Khu vực có chấm dày (hay nhiều) biểu thị xác suất cao, dễ tìm thấy electron. Khu vực có chấm thưa biểu thị xác suất bé, khó tìm thấy electron. Khu vực không có chấm biểu thị xác suất đó bằng 0 (ứng với giá trị r tại đó hàm R_{nl} (r) có mặt nút).*



HÌNH IV.9. Minh hoạ hình ảnh hàm phân bố xác suất theo bán kính (tương ứng với hàm $\psi_{nlm_l}(r)$)

Trong sự tính trên có một kết quả thú vị

$P'(r) = R^2 r_o^2 = P'(r_o)_{max}$ khi $r_o \approx 0{,}529$ Å (IV.48)

Kết quả này có nghĩa là:

Trong nguyên tử hiđro, xác suất tìm thấy electron là cực đại (hay dễ tìm thấy electron nhất) là ở khoảng cách tới hạt nhân bằng 0,529 Å hay ($r_o \approx 0{,}529$ Å).

Theo thuyết Bo, 0,529 Å bằng a_o là bán kính của các quỹ đạo thứ nhất trong chuyển động của electron quanh hạt nhân nguyên tử hiđro. Thiên tài của Bo thể hiện ở chỗ tìm ra trị số a_o này trước khi có phương trình Srôđingơ. Về mặt khoa học, cái gọi là quỹ đạo đó chỉ là một trường hợp riêng của sự chuyển động theo lưỡng tính sóng hạt, tức là chuyển động không có quỹ đạo, của electron.

Một kết quả khác thu được khi thực hiện sự tính dựa vào hàm bán kính $R_{nl}(r)$ là giá trị trung bình của r để có thể tìm thấy electron trong không gian quanh hạt nhân nguyên tử hiđro

$$\bar{r} = n^2 a_o \left\{1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n}\right]\right\} \quad \text{(IV.49a)}$$

Với $n = 1 \rightarrow l = 0 \rightarrow \bar{r} = 1{,}5a_o$ (IV.49b)

Điều này có nghĩa là có thể tìm thấy electron trong nguyên tử hiđro ở khoảng cách nhỏ hơn hay lớn hơn bán kính Bo thứ nhất a_o.

$\overline{r}$ được tính theo biểu thức

$$\overline{r} = \int \psi^* \hat{r} \psi dV = \int_0^{\infty} R^2 r^3 dr$$

Trong trường hợp $Z \neq 1$ (như He^+, Li^{2+}, ...) ta có

$$\overline{r} = \frac{n^2 a_o}{Z} \left\{ 1 + \frac{1}{2}\left[1 - \frac{l(l+1)}{n} \right] \right\} \quad \text{(IV.49c)}$$

2. Mây electron

Hệ được xét là hệ thực, là electron chuyển động trong không gian quanh hạt nhân. Để có thể hình dung sự chuyển động đó, người ta dùng hình ảnh mây electron hay mây điện tích âm.

Electron chuyển động trong không gian quanh hạt nhân tương tự như đám mây loang ra trong không gian. Vì electron là hạt có điện tích âm nên mây electron còn được gọi là mây điện tích âm.

Từ hình ảnh liên hệ đó, dễ nhận thấy: khu vực có mây dày nghĩa là electron thường chuyển động ở đó nhiều hơn, dễ tìm thấy electron hơn. Trái lại, khu vực có mây electron thưa thì tại đó khó tìm thấy electron. Như vậy *độ dày hay thưa của đám mây electron tỉ lệ với lượng* $-e|\psi(\overline{r})|^2$. Điều này có nghĩa là khu vực trong không gian quanh hạt nhân mà tại đó trị số hàm mật độ xác suất $|\psi(\overline{r})|^2$ lớn, là khu vực có mây electron (mây điện tích âm) dày hơn tại đó dễ tìm thấy electron, và trái lại.

Hoaitơ đã xây dựng các hình ảnh được trình bày trong hình IV.10 để minh họa mây electron. Mỗi hình này tương đương với một sơ đồ tiết diện phẳng của một mây electron. Trong mỗi hình này, khu vực sáng biểu thị khu vực mây dày nhất, nghĩa là tại đó dễ tìm thấy electron nhất, khu vực bị gạch chéo ứng với mặt nút của hàm sóng tương ứng.

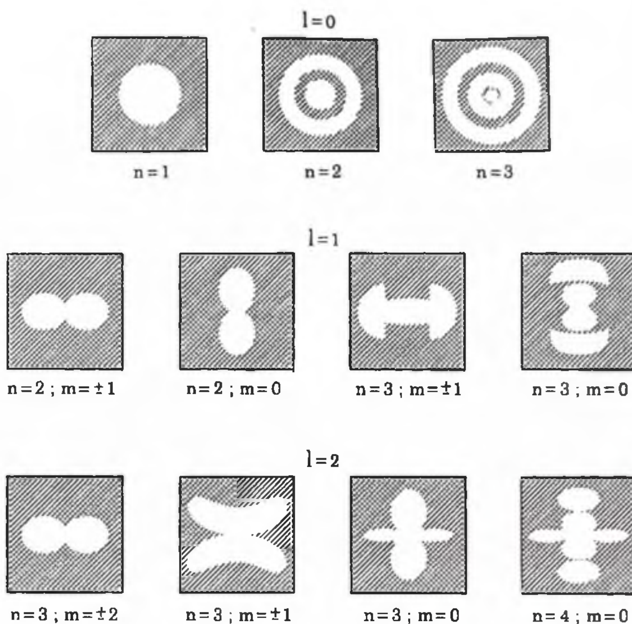
Hàng trên biểu diễn 3 mây s là 1s; 2s; 3s.

Hàng giữa biểu diễn một số mây p, từ trái sang phải:

mây $2p_x$ hay $2p_y$, $2p_z$; $3p_x$ hoặc $3p_y$, $3p_z$.

Hàng cuối biểu diễn các mây d, từ trái sang phải:

mây $3d_{x^2-y^2}$; $3d_{xy}$ (hoặc $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) ; $3d_{z^2}$; $4d_{z^2}$



HÌNH IV.10. Hình ảnh minh hoạ mây electron

Bài tập áp dụng IV.7

Có thể nêu liên hệ giữa hàm sóng vật chất đơ Brơi $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ với mây electron được không ?

Trả lời:

Từ ý nghĩa vật lí của hàm sóng, ta có liên hệ

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) \rightarrow |\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2 \qquad \text{(a)}$$

Ở trên ta cũng có liên hệ:

Độ dày hay thưa của mây electron tỉ lệ với $-e|\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2$ (b)

Do đó ta có thể lập liên hệ

$\psi(\vec{r}) \longrightarrow |\psi(\vec{r})|^2$; $-e|\psi(\vec{r})|^2 \sim$ Độ dày / thưa của mây electron.

3.2. Mặt nút

1. Khái niệm

Mặt nút là mặt tập hợp các điểm trong không gian tại đó hàm sóng triệt tiêu, $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = 0$.

2. Sơ lược về số lượng và hình dạng mặt nút

a) Hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$*:* Ở xa vô hạn, luôn luôn có một mặt nút ứng với hàm này. Vậy tổng số mặt nút của hàm này là (n–1).

b) Hàm cầu $Y(\theta,\varphi)$: Số mặt nút ứng với mỗi hàm cầu $Y(\theta,\varphi)$ bằng đúng trị số của l.

Các mặt nút ứng với hàm cầu là mặt phẳng chứa gốc toạ độ.

Ví dụ: l = 0 → hàm s: không có mặt nút

l = 1 → hàm p: có 1 mặt nút (xem hình IV.7a)

l = 2 → hàm d: có 2 mặt nút

c) Hàm bán kính $R_{nl}(r)$*:* số mặt nút của hàm bán kính $R_{nl}(r)$ được tính dễ dàng từ hai số liệu đã xét ở a), b) trên, là:

$$n - l - 1$$

Mặt nút của hàm bán kính là các mặt cầu đồng tâm; tâm là gốc toạ độ (hay hạt nhân).

Ví dụ: n = 1 → số mặt nút tổng cộng là n – 1 = 1 – 1 = 0

Vậy hàm ψ_{100} không có mặt nút, trừ một mặt nút ở xa vô hạn.

n = 2 → tổng số mặt nút là n – 1 = 2 – 1 = 1

Khi n = 2; l = 0, hàm cầu $Y_{00}(\theta,\varphi)$ không có mặt nút, vậy một mặt nút ứng với hàm bán kính $R_{10}(r)$ (hình IV.8a).

Khi n = 2; l = 1, hàm cầu $Y_{10}(\theta,\varphi)$ có 1 mặt nút (hình IV.7a) nên hàm bán kính $R_{11}(r)$ không có mặt nút.

Về mặt toán học, qua điểm mà giá trị của hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = 0$ thì hàm đổi dấu: trên hình ảnh biểu diễn hàm bán kính, nút là giao điểm của đường biểu diễn hàm $R_{nl}(r)$ với trục hoành (biểu thị r). Trên hình ảnh biểu diễn hàm cầu, mặt nút thể hiện đa dạng hơn, phụ thuộc vào trị số các số lượng tử l, m_l, ; nhưng có điểm chung là các mặt nút đó đều là mặt phẳng.

Đương nhiên khi có mặt nút của hàm sóng thì hàm mật độ xác suất tương ứng cũng có trị số bằng 0 tại vị trí tương ứng (nghĩa là $\psi(\vec{r}) = 0 \rightarrow |\psi(\vec{r})|^2 = 0$).

Điều cần nhớ là: theo Cơ học lượng tử, hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ mô tả trạng thái của hệ lượng tử có bao hàm mặt nút.

3.3. Obitan nguyên tử

1. Định nghĩa

Hàm sóng $\psi_{nlm}(\vec{r})$ là hàm riêng của toán tử $\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{r}$ mô tả trạng thái chuyển động của một electron trong nguyên tử (có điện tích hạt nhân Ze,) được gọi là hàm obitan nguyên tử.

Hàm obitan nguyên tử thường được gọi là obitan nguyên tử, viết tắt theo tiếng Anh là AO[1].

Obitan nguyên tử được định nghĩa như trên gọi là *obitan nguyên tử kiểu hiđro*. Vì về nguyên tắc, hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ nói chung là phức nên obitan nguyên tử cũng được xét theo quan niệm đó. Tuy nhiên, thực tế ta xét các hệ thực nên từ đây ta dùng *obitan nguyên tử thực* (AO thực).

2. Kí hiệu và số lượng AO

a) Kí hiệu của một AO gồm hai phần là n: viết bằng số; *l*: viết theo kí hiệu ở (IV.20).

Khi $l \geq 2$ có thể dùng thêm phần thứ ba chỉ toạ độ.

(Chú ý: phần thứ ba này chỉ toạ độ chứ không phải chỉ m_l. Tuy nhiên khi tính số AO lại cần dùng m_l).

---

[1] AO viết tắt từ Atomic Orbital. Từ đây về sau ta sẽ dùng kí hiệu AO đã phổ biến này; cần đọc rõ là A – O, không nên đọc là ao !

Ví dụ: Hàm $\psi_{nlm_l}(\bar{r}) = \psi_{100}$ là AO–1s.

b) Số lượng AO

* Xuất phát từ biểu thức (IV.24), $\psi_{nlm_l}(\bar{r}) = R_{nl}(r) \cdot Y(\theta, \varphi)$

thì cứ một trị số của m_l cho một AO.

* Mặt khác theo (IV.15),

1 giá trị của l có (2l+1) giá trị của ml,

hay 1 trị số của l có tương ứng (2l+1) AO (IV.50)

Một phân lớp electron có (2l + 1) AO.

* Theo liên hệ giữa n với l, một giá trị của n có n giá trị của l từ 0 đến n – 1, tính được số AO ứng với một giá trị của n là

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \qquad \text{(IV.51)}$$

Một lớp có n^2 AO.

Bài tập áp dụng IV.9

Tìm số AO, viết kí hiệu của mỗi AO cho từng trường hợp n = 1; 2; 3 (4).

Ghi chú: Có thể lập bảng.

Trả lời: Theo các nội dung vừa xét, ta có bảng sau:

BẢNG IV.4. Số lượng AO, kí hiệu AO ứng với n = 1 → 4

n	Tổng số AO, n^2	l	m_l	Kí hiệu AO
1	1	0	0	1s
2	4 { 1	0	0	2s
	3	1	0	$2p_z$
			1 ; −1	$2p_x$, $2p_y$
3	9 { 1	0	0	3s
	3	1	0	$3p_z$
			1 ; −1	$3p_x$, $3p_y$
	5	2	0	$3d_{z^2}$
			+2 ; +1 ; −1 ; −2	$3d_{x^2-y^2}$
				$3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$
4	16 { 1	0	0	4s
	3	1	{ 0	$4p_z$
			1 ; −1	$4p_x$, $4p_y$
	5	2	{ 0	$4d_{z^2}$
			−2 ; −1	$4d_{x^2-y^2}$
			2 ; 1	
	7	3	{	$4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$
				....

Trong thực tế khi đề cập đến obitan nguyên tử, nếu ở mức độ tổng quát thì viết AO–s, AO–p, AO–d, AO–f, ..., : cụ thể hơn thì viết là AO–ns, AO–np, AO–nd, ...; chi tiết hơn nữa thì viết AO–$2p_x$, AO–$2p_y$, AO– $3d_{z^2}$... (có thể bỏ dấu gạch ngang "–" mà viết liền, như AOs, AOp, ... AO$2p_x$, ...).

Ví dụ: Ở trạng thái cơ bản

–1 electron của H chuyển động trên AO1s;

– 2 electron hoá trị của Ca chuyển động trên cùng AO4s;

...

3. Hình dạng AO

Như đã biết, obitan nguyên tử là một hàm không gian, $\psi(\vec{r})$. Về nguyên tắc, hàm này có thể là hàm thực hay hàm phức. Vì hệ lượng tử được xét là hệ thực nên dùng hàm $\psi(\vec{r})$ là hàm thực.

Tuy nhiên, theo tiên đề về hàm sóng, hàm $\psi(\vec{r})$ không có ý nghĩa vật lí trực tiếp mà chỉ có $|\psi(\vec{r})|^2$ mới có ý nghĩa vật lí là hàm mật độ xác suất. Do đó thường dùng (hay mượn) hình dạng hàm mật độ xác suất $|\psi(\vec{r})|^2$ để biểu diễn hình dạng của hàm obitan nguyên tử tương ứng $\psi(\vec{r})$.

Hình dạng của một obitan nguyên tử $\psi(\vec{r})$ *là bề mặt ứng với một giá trị hằng định của hàm mật độ xác suất tương ứng* $|\psi(\vec{r})|^2$ *mà trong đó tỉ lệ lớn – thường đến 90% – xác suất tìm thấy electron.*

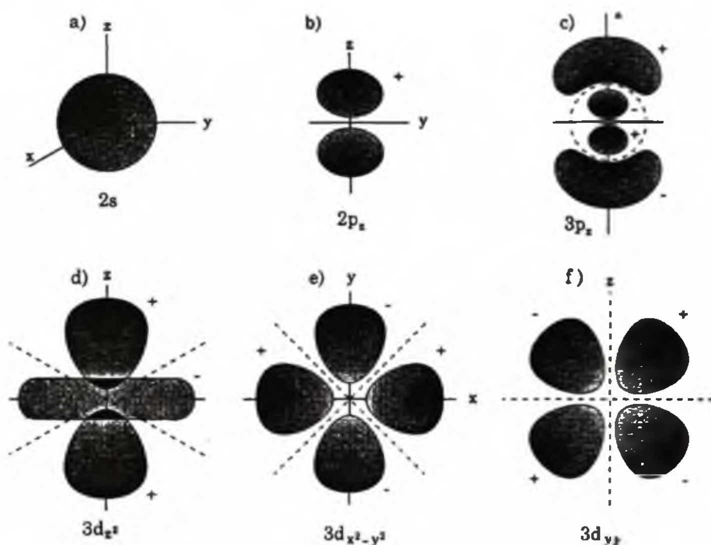
Đối với AOs, hàm $\psi(\vec{r})$ chỉ phụ thuộc vào khoảng cách r nên $|\psi(\vec{r})|^2$ cũng phụ thuộc vào r, nói cách khác, hàm $|\psi(\vec{r})|^2$ có đối xứng cầu. Vậy hình dạng AOs là một hình cầu như được mô tả trong hình IV.11a.

Thực hiện phép tính thu được kết quả : *AO 1s của nguyên tử hiđro trong đó xác suất tìm thấy electron khác zero là một hình cầu có bán kính trung bình* $\bar{r} \approx 1{,}5$ *Å.*

Tiếp đến ta xét hình dạng AO2p.

Từ bảng IV.3 ta có biểu thức của AO$2p_z$. Sau khi biến đổi ta có

$$\psi_{210}(\vec{r}) = 2p_z = cre^{-r}\cos\theta \qquad \text{(IV.52a)}$$



HÌNH IV.11. Hình dạng một số hàm AO

Khi ở một khoảng cách xác định, ta có

$$\psi_{210}(\vec{r}) = 2p_z = \varepsilon \cdot \cos\theta \qquad \text{(IV.52b)}$$

trong đó c, ε là các hằng số.

Vậy hàm mật độ xác suất tương ứng là

$$|\psi_{210}(\vec{r})|^2 = |2p_z|^2 = \varepsilon^2 \cdot \cos^2\theta \qquad \text{(IV.53)}$$

Hình dạng được vẽ ra từ số liệu của (IV.53) này tương tự hình dạng phần b trong hình IV.7. Đó cũng là hành dạng của obitan nguyên tử $2p_z$; cần bổ sung thêm dấu + và – vào phần thích hợp. Trong hình IV.11b biểu diễn mặt cắt trong mặt phẳng yOz của hình dạng $AO2p_z$ đó. Khi quay mặt cắt này quanh trục z ta có hình dạng của $AO2p_z$ trong không gian ba chiều.

Trong không gian, hình dạng $AO2p_z$ là hai hình cầu giống hệt nhau được phân bố trên trục z, đối xứng nhau qua mặt phẳng nút xOy; quả

cầu ở phía trên mặt nút có dấu dương, quả cầu ở phía dưới mặt nút có dấu âm tương ứng hai phần có dấu khác nhau AO đó.

Các obitan nguyên tử $2p_x$, $2p_y$ cũng có hình dạng như vậy và được phân bố trên trục x, y tương ứng.

Trong hình IV.11c biểu diễn hình dạng AO$3p_z$. Đường nét đứt (– – –) trong hình biểu thị mặt nút là mặt cầu.

Năm hàm AO3d có hai loại hình dạng khác nhau. Hình IV.11d biểu diễn hình dạng AO$3d_{z^2}$: phân bố chủ yếu trên trục z, có hai mặt nút. Bốn AO 3d còn lại có hình dạng tương tự nhau như hình IV.11e và f, đó là "bông hoa bốn cánh hay bốn thuỳ xoè ra bốn phía". Hình dạng AO$3d_{x^2-y^2}$ trên các trục x, y (IV.11e). Mỗi AO3d còn lại là $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$ đều định hướng ở bốn phần tương ứng của không gian được tạo ra bởi sự cắt nhau của hai trục toạ độ tương ứng (IV.11f).

Cần lưu ý các hình IV.11 từ a đến f đều là mặt cắt của mỗi hình dạng một AO. Để có hình dạng của AO đó trong không gian, cần quay mặt cắt này thích hợp (như với AO$2p_z$ đã trình bày). Sự tô đậm mỗi mặt cắt này như trong hình IV.11 giúp dễ hình dung hình dạng mỗi AO trong không gian. Trừ hình dạng AOs, các hình dạng của các AO khác còn lại đều phải có phần dấu dương (+), âm (–).

Xuất phát từ liên hệ $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\,Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$, trong đó phần cầu của một AO là chung cho chuyển động của vi hạt trong trường đối xứng xuyên tâm nên người ta có thể chỉ dùng phần cầu $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ khi đề cập đến AO $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$. Khi thực hiện sự tính hoá học lượng tử lại phải xét phần bán kính $R_{nl}(r)$ của AO. Các AO Xlâytơ, AO Gauxơ đề cập đến phần bán kính này.

4. Sự suy biến năng lượng

a) Hiện tượng một trị riêng năng lượng có đồng thời một số hàm riêng khác nhau được gọi là hiện tượng (hay sự) suy biến năng lượng.

b) Số hàm riêng ứng với cùng một trị riêng năng lượng được gọi là bậc hay độ suy biến.

Độ suy biến thường được kí hiệu là k.

Xét sự suy biến của năng lượng E_n:

Ứng với một giá trị của số lượng tử chính n, ta có một trị năng lượng E_n (xem (IV.18b) hay (IV.18c)). Theo (IV.51), ứng với một giá trị n ta có n^2 hàm obitan nguyên tử $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$.

Vậy bậc hay độ suy biến của E_n là n^2.

Bài tập áp dụng IV.10

Tìm bậc (hay độ) suy biến k ứng với mỗi giá trị sau đây của n: 1 ; 2 ; 3 : (4). Trong mỗi trường hợp nếu có suy biến, hãy chỉ rõ kí hiệu các hàm obitan nguyên tử.

Trả lời:

n = 1 → chỉ có một hàm AO ứng với 1 giá trị E_1 (là hàm 1s).

Trường hợp này không có sự suy biến năng lượng, hay bậc suy biến bằng 0 (k = 0).

$n = 2 \rightarrow k^2 = 2^2 = 4 \rightarrow$ suy biến bậc 4.

4 hàm AO là 2s : $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

$n = 3 \rightarrow k^2 = 3^2 = 9 \rightarrow$ suy biến bậc 9.

9 hàm AO là 3s ; $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$: $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$.

($n = 4 \rightarrow k^2 = 4^2 = 16 \rightarrow$ suy biến bậc 16.

16 hàm AO là 4s : $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$: $4d_{z^2}$, $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{xy}$, $4d_{xz}$, $4d_{yz}$ và 7 AO4f).

Nguyên nhân của sự suy biến là trong Cơ học lượng tử đang áp dụng (hay Cơ học lượng tử phi tương đối tính) chưa đề cập đến spin. Mặt khác trong trường đối xứng cầu, các phương x, y, z đều có giá trị như nhau (hay đều đẳng giá) nên không phân biệt được các trạng thái electron p_x, p_y, p_z khi chưa có từ trường ngoài.

3.4. Spin electron. Hàm obitan spin

1. Spin electron

Thực nghiệm cho biết: với máy quang phổ có năng suất phân giải cao cho phép thu được quang phổ phát xạ nguyên tử trong đó mỗi vạch thực ra là gồm một số vạch sát nhau. Cấu tạo này được gọi là cấu tạo

tinh vi hay siêu tinh tế. Chẳng hạn vạch D trong quang phổ của Na gồm hai vạch sát nhau với bước sóng λ là 5889,95 Å và 5895,93 Å.

Kết quả tính lí thuyết theo phương trình Srôđingơ không giải thích được sự tách đôi vạch phổ đó. Năm 1925, Uylembec và Gaoxmit đưa ra giả thuyết và đến nay vẫn sử dụng, cho rằng:

Ngoài chuyển động obitan tạo ra momen động lượng $\overline{M}$, *electron còn có chuyển động spin tạo ra momen động lượng spin* $\overline{s}$. Vectơ $\overline{s}$ có hai khả năng định hướng trên trục z, do đó độ dài hình chiếu của $\overline{s}$ trên trục z đó là s_z có hai giá trị

$$s_z = \pm \tfrac{1}{2}\hbar \qquad \text{(IV.54)}$$

Theo tiên đề về toán tử, $\overline{s}$ có tương ứng toán tử $\widehat{\overline{s}^2}$ mà

$$\widehat{\overline{s}^2}\ \eta(\sigma) = s(s+1)\,\hbar^2\eta(\sigma) \qquad \text{(IV.55)}$$

Hình chiếu $\overline{s}_z$ cũng có tương ứng toán tử $\hat{s}_z$ mà

$$\hat{s}_z\ \eta(\sigma) = m_s\hbar\eta(\sigma) \qquad \text{(IV.56)}$$

Trong đó $\eta(\sigma)$ là hàm sóng spin, s là số lượng tử spin với electron

$$s = \tfrac{1}{2} \text{ (hạt có spin bán nguyên)} \qquad \text{(IV.57)}$$

m_s là số lượng tử từ spin; một giá trị của s có (2s + 1) giá trị m_s ; vậy với s = ½ → m_s có hai giá trị là + ½ và – ½. Kết quả đó phù hợp với kết quả thu được khi so sánh (IV.54) với (IV.56). Vậy với electron

có: $m_s = \tfrac{1}{2}$ hay $m_s = -\tfrac{1}{2}$ (IV.58)

Trở lại (IV.56), ta có:

Khi $m_s = -\tfrac{1}{2} \rightarrow \hat{s}_z\ \eta(\sigma) = -\tfrac{1}{2}\hbar\beta$ (IV.59)

Khi $m_s = +\tfrac{1}{2} \rightarrow \hat{s}_z\ \eta(\sigma) = +\tfrac{1}{2}\hbar\alpha$ (IV.60)

Như vậy α là hàm riêng của $\hat{s}_z$ ứng với trị riêng $\tfrac{1}{2}\hbar$
β là hàm riêng của $\hat{s}_z$ ứng với trị riêng $-\tfrac{1}{2}\hbar$ } (IV.61)

α, β là các hàm sóng trực giao, chuẩn hoá

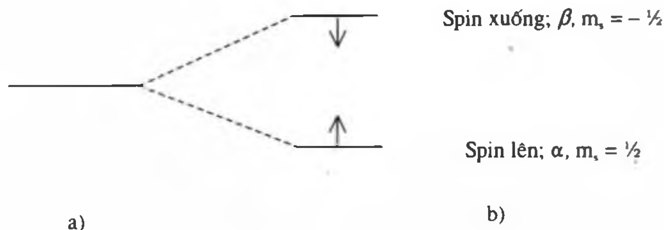
Vậy ta có kết luận:

Theo thực nghiệm, electron có spin s = ½. Để mô tả trạng thái electron trong chuyển động spin, ta có hàm sóng spin $\eta(\sigma)$.

Electron ở trạng thái spin được mô tả bởi hàm β, kí hiệu là ↓, ứng với trị số lượng tử từ spin $m_s = -½$.

Electron ở trạng thái spin được mô tả bởi hàm α, kí hiệu là ↑, ứng với trị số lượng tử từ spin $m_s = ½$[1].

Áp dụng kết quả đó, ta có thể đưa ra sơ đồ giải thích cấu trúc siêu tinh tế của quang phổ phát xạ nguyên tử trong đó một vạch bị tách đôi như sau:



HÌNH IV. 12. Sơ đồ giải thích sự tách đôi của một vạch phổ trong cấu trúc siêu tinh tế của phổ

a) Một vạch có được theo dự đoán của Cơ học lượng tử với phương trình Srôđingơ.

b) Sự tất yếu phải có hai vạch phổ khi kể đến spin electron (có lưu ý thứ tự năng lượng : trạng thái năng lượng thấp được mô tả bởi hàm α với $m_s = ½$; trạng thái có năng lượng cao hơn được mô tả bởi hàm β, $m_s = -½$).

2. Hàm obitan spin

Từ các nội dung đã đề cập ở trên, ta thấy rằng *đối với mỗi electron trong nguyên tử có hàm sóng* $\psi_{nlm_l}(r)$ *hay hàm AO, với một bộ ba số lượng tử n, l, m_l, mô tả chuyển động không gian hay chuyển động obitan,*

---

[1] Quy ước đọc các trạng thái electron như sau:

↓: spin xuống (theo tiếng Anh là spin – down), (hàm β, $m_s = -½$).

↑: spin lên (theo tiếng Anh là spin – up), (hàm α, $m_s = ½$). Đây là quy ước được dùng phổ biến, chúng ta cần tuân theo.

hàm sóng spin α hay β, với một số lượng tử từ spin m_s, mô tả chuyển động spin của electron đó.

Vậy hàm sóng toàn phần hay hàm obitan spin[1] với một bộ bốn số lượng tử n. l, m_l m_s mô tả đầy đủ trạng thái một electron trong nguyên tử là hàm tích:

$$\underbrace{\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma)}_{\text{Hàm obitan spin}} = \underbrace{\psi_{nlm_l}(\vec{r})}_{\text{Hàm AO}} \cdot \underbrace{\eta_{m_s}(\sigma)}_{\text{Hàm spin}} \quad \text{(IV.62)}$$

Bài tập áp dụng IV.11

1. Hãy viết biểu thức hàm sóng toàn phần hay hàm obitan spin mô tả trạng thái chuyển động của electron trong nguyên tử hiđro ở mỗi trường hợp sau:

a) Dùng hàm obitan nguyên tử theo kí hiệu tổng quát.

b) Kết hợp biểu thức hàm tương ứng ở trạng thái cơ bản trong bài tập áp dụng IV.3.

2. Hàm sóng nào trong các hàm obitan spin đã viết mô tả trạng thái electron đó có năng lượng thấp nhất (trạng thái cơ bản)? Tại sao?

Trả lời:

Ta biết rằng H có 1 electron :

Hàm AO là $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = \psi_{100}(\vec{r})$

Hàm spin là α hoặc β.

1.a) Với 1 hàm AO – một hàm không gian – $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ ta có 2 hàm obitan spin:

+) $\psi_{nlm_l,1/2}(\vec{r},\sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \cdot \alpha$ (IV.63a)

hay:

$\psi_{100,1/2}(\vec{r},\sigma) = \psi_{100}(\vec{r}) \cdot \alpha$ (IV.63b)

+) và $\psi_{nlm_l,-1/2}(\vec{r},\sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r}) \cdot \beta$ (IV.64a)

---

[1] Hàm obitan spin được gọi tắt theo tiếng Anh là hàm ASO.

hay:

$$\psi_{100,-1/2}(\bar{r},\sigma) = \psi_{100}(\bar{r}) \, .\beta \qquad \text{(IV.64b)}$$

b) Đề nghị đưa ra biểu thức cho trường hợp này.

2. Trạng thái cơ bản – nghĩa là trạng thái có năng lượng thấp nhất – của electron trong H được mô tả bởi hàm sóng toàn phần hay hàm obitan spin (IV.63a) hay (IV.63b), nói gộp lại là (IV.63).

Vì trong hàm này có hàm spin α mô tả trạng thái electron có spin ↑ (spin lên) là trạng thái năng lượng thấp.

Hàm sóng toàn phần hay hàm obitan spin $\psi_{nlm_lm_s}(\bar{r},\sigma)$ liên hệ hàm số với hai biến: toạ độ không gian $(\bar{r})$, toạ độ spin σ; liên hệ thông số với với một bộ bốn số lượng tử là n, l, m_l, m_s. Từ đó cho thấy ***một bộ bốn số lượng tử : số lượng tử chính n, số lượng tử obitan l, số lượng tử từ obitan m_l, số lượng tử từ spin m_s xác định một hàm sóng toàn phần*** $\psi_{nlm_lm_s}(\bar{r},\sigma)$.

3.5. Một số tóm tắt về bốn số lượng tử

Từ lí thuyết Cơ học lượng tử với phương trình Srôđingơ thu được ba số lượng tử n, l, m_l.

Từ thực nghiệm[1] thu được số lượng tử thứ tư là m_s.

Dưới đây là một số tóm tắt chủ yếu về bốn số lượng tử đó.

1. n : a) Số lượng tử chính.

b) Trị số: nguyên, dương ($n \geq 1$).

c) Ý nghĩa:

+ Xác định mức năng lượng electron trong nguyên tử, E_n.

+ Xác định lớp electron trong nguyên tử.

+ Xác định chu kì của các nguyên tố hoá học.

+ Xác định kích thước obitan nguyên tử (xem phương trình (IV.49a)).

---

[1] Như đã trình bày ở mục 3.4, thực nghiệm đưa vào số lượng tử spin, s = ½ đối với electron : sau đó dẫn đến m_s . Sau này trong lí thuyết Cơ học lượng tử phi tương đối tính, s xuất hiện một cách tự nhiên.

+ Xác định số lượng mặt nút tổng cộng (là n, nếu kể cả mặt nút ở xa vô tận; là (n – 1), nếu không kể mặt nút ở xa vô tận).

+ Xác định tổng số AO : n^2 (ASO: 2 n^2).

2. l : a) Số lượng tử obitan (hay số lượng tử phụ hay số lượng tử phương vị).

b) Trị số: nguyên, dương, kể cả 0 ($l \geq 0$).

c) Ý nghĩa: (+ Xác định phân mức năng lượng ε_l).

+ Xác định phân lớp electron trong nguyên tử, kí hiệu hàm AO, chỉ trạng thái chuyển động không gian của electron ; cụ thể là

l =	0	1	2	3	4 ...
	s	p	d	f	g ...

+ Xác định số lượng mặt nút ứng với hàm (phần) cầu của AO (mỗi mặt nút này đều là mặt phẳng chứa gốc toạ độ hay tâm hạt nhân nguyên tử).

+ Xác định tổng số AO của một phân lớp (là (2l + 1)).

+ (Xem thêm ở mục 3).

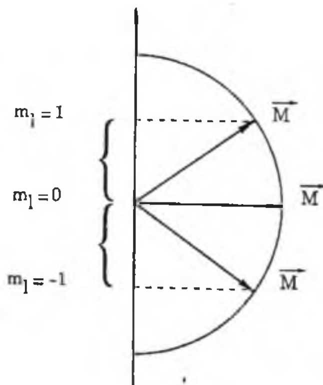
3. m_l : a) Số lượng tử từ obitan (không nên viết chỉ m, mà nên viết m_l).

b) Trị số: nguyên (dương, âm, kể cả 0) từ – l đến +l (kể cả 0).

c) Ý nghĩa: + Mỗi trị số của m_l xác định một hàm obitan $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$.

+ Cùng với số lượng tử l, số trị số của m_l xác định số khả năng định hướng của vectơ momen động lượng obitan $\vec{M}$ so với phương trục z, là M_z.

Hình IV.13. Minh hoạ ý nghĩa này của l và m_l với trường hợp l = 1. Trường hợp l = 0 và l = 2, xem ở bài tập IV.19.



HÌNH IV.13. Minh hoạ ý nghĩa của l và m_l (Khi l = 1 → 3 giá trị của m_l là 1 ; 0 ; –1 với đơn vị là $\hbar$)

4. m_s : a) Số lượng tử từ spin.

b) Trị số: có hai giá trị (đối với electron) là $m_s = \pm ½$.

c) Ý nghĩa: + Xác định trạng thái chuyển động spin của electron trong nguyên tử → xác định hàm sóng spin $\eta_{m_s}(\sigma)$. Cụ thể: $m_s = -½$, electron ở trạng thái β, spin xuống ↓, năng lượng cao ; $m_s = +½$, electron ở trạng thái α, spin lên ↑, năng lượng thấp.

Để kết thúc vấn đề đã trình bày, cần nhớ:

Một bộ ba số lượng tử n, l, m_l xác định một hàm sóng không gian, một AO, $\psi_{nlm_l}(\bar{r})$.

Một bộ bốn số lượng tử n, l, m_l, m_s xác định một hàm sóng toàn phần, một hàm obitan spin (ASO), $\psi_{nlm_lm_s}(\bar{r},\sigma)$.

TÓM TẮT CHƯƠNG IV

1. Hệ một electron, một hạt nhân có mô hình: Trung tâm là hạt nhân có số đơn vị điện tích Ze_o, electron có điện tích –1 chuyển động trong trường lực hạt nhân đó, vị trí $\overline{e}$ được chỉ rõ bằng vectơ vị trí $\vec{r}$.

Toán tử Hamintơn của hệ

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{Ze_o^2}{r}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad (IV.7)$$

Hàm sóng mô tả trạng thái chuyển động của $\overline{e}$ đó là:

$$\psi(\vec{r}) = R(r).\,Y(\theta,\varphi) \qquad (IV.9)$$

Kết quả lời giải phương trình Srođingơ cho hệ này là:

Hàm riêng của $\hat{H}$, là hàm obitan nguyên tử

$$\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r)\,.\,Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \qquad (IV.24)$$

Lời giải chính xác phương trình Srôđingơ $\hat{H}\psi = E\psi$ cho hệ một electron một hạt nhân có điện tích hạt nhân Ze_o thu được hàm riêng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ – nói chung là hàm phức – và trị riêng tương ứng là năng lượng

$E_n = -\dfrac{mZ^2e_o^4}{2n^2\hbar^2}$ cùng bộ ba số lượng tử n, l, m_l.

2. a) + Hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ là hàm riêng của toán tử $\hat{H} = -\dfrac{1}{2}\nabla^2 - \dfrac{Ze^2}{r}$ mô tả trạng thái chuyển động của một electron trong nguyên tử (có điện tích hạt nhân Ze_o) được gọi là hàm obitan nguyên tử.

+ *Kí hiệu của một AO* gồm hai phần là n: viết bằng số; *l*: viết theo kí hiệu ở (IV.20).

Khi l ≥ 2 có thể dùng thêm phần thứ ba chỉ toạ độ.

(Chú ý: phần thứ ba này chỉ toạ độ chứ không phải chỉ m_l. Tuy nhiên khi tính số AO lại cần dùng m_l).

Ví dụ: Hàm $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = \psi_{100}$ là AO–1s.

Số lượng AO

* Xuất phát từ biểu thức (IV.24), $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = R_{nl}(r) . (\theta, \varphi)$

thì cứ một trị số của m_l cho một AO.

* Mặt khác theo (IV.15),

$$\left.\begin{array}{l}\text{1 giá trị của l có (2l+1) giá trị của } m_l,\\ \textit{hay 1 trị số của l có tương ứng (2l+1) tại } m_l\end{array}\right\} \quad \text{(IV.50)}$$

Một phân lớp e có (2l + 1) AO.

* Theo liên hệ giữa n với l, một giá trị của n có n giá trị của l từ 0 đến n – 1, tính được số AO ứng với một giá trị của n là

$$\sum_{l=0}^{n-1}(2l+1) = n^2 \qquad \text{(IV.51)}$$

Một lớp có n^2 AO

+ Trị số của hàm $|\psi_{nlm_l}(\vec{r})|^2$ cho biết xác suất tìm thấy electron tại một vị trí được xác định bởi vectơ $\vec{r}$ trong không gian bao quanh hạt nhân (mang điện tích Ze_o). Phạm vi không gian đó được quy định bởi khoảng xác định của hàm số $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$.

+ Hình dạng của một obitan nguyên tử $\psi(\vec{r})$ là bề mặt ứng với một giá trị hằng định của hàm mật độ xác suất tương ứng $|\psi(\vec{r})|^2$ mà trong đó tỉ lệ lớn – thường đến 90% – xác suất tìm thấy electron.

+ Electron chuyển động trong không gian quanh hạt nhân tương tự như đám mây loang ra trong không gian. Vì electron là hạt có điện tích âm nên mây electron còn được gọi là mây điện tích âm.

+ Mặt nút là mặt tập hợp các điểm trong không gian tại đó hàm sóng triệt tiêu, $\psi_{nlm_l}(\vec{r}) = 0$.

Hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$: ở xa vô hạn, luôn có một mặt nút ứng với hàm này. Vậy tổng số mặt nút của hàm này là (n–1).

Hàm cầu $Y(\theta,\varphi)$: số mặt nút ứng với mỗi hàm cầu $Y(\theta,\varphi)$ bằng đúng trị số của l.

b) Trong nguyên tử hiđro, xác suất tìm thấy electron là cực đại (hay dễ tìm thấy electron nhất) là ở khoảng cách tới hạt nhân bằng 0,529 Å hay ($r_o \approx$ 0,529 Å).

Đối với nguyên tử H còn có một kết quả khác: có thể tìm thấy electron ở khoảng cách nhỏ hơn hay lớn hơn bán kính Bo thứ nhất a_o.

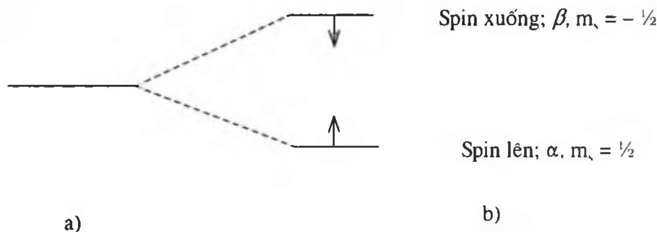
3. Ngoài chuyển động obitan tạo ra momen động lượng $\vec{M}$, electron còn có chuyển động spin tạo ra momen động lượng spin $\vec{s}$.

Theo thực nghiệm, electron có spin s = ½. Để mô tả trạng thái electron trong chuyển động spin, ta có hàm sóng spin $\eta(\sigma)$.

Electron ở trạng thái spin được mô tả bởi hàm β, kí hiệu là ↓, ứng với trị số lượng tử từ spin $m_s = -½$.

Electron ở trạng thái spin được mô tả bởi hàm α, kí hiệu là ↑, ứng với trị số lượng tử từ spin $m_s = ½$.

Áp dụng kết quả đó, ta có thể đưa ra sơ đồ giải thích cấu trúc siêu tinh tế của quang phổ phát xạ nguyên tử trong đó một vạch bị tách đôi như sau:



Sơ đồ giải thích sự tách đôi của một vạch phổ trong cấu trúc siêu tinh tế của phổ

a) Một vạch có được theo dự đoán của Cơ học lượng tử với phương trình Srôđingơ.

b) Sự tất yếu phải có hai vạch phổ khi kể đến spin electron (có lưu ý thứ tự năng lượng : trạng thái năng lượng thấp được mô tả bởi hàm α với $m_s = ½$; trạng thái có năng lượng cao hơn được mô tả bởi hàm β, $m_s = -½$).

Đối với mỗi electron trong nguyên tử có hàm sóng $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$ hay hàm AO, với một bộ ba số lượng tử n, l, m_l, mô tả chuyển động không gian hay chuyển động obitan, hàm sóng spin α hay β, với một số lượng tử từ spin m_s, mô tả chuyển động spin của electron đó.

Vậy hàm sóng toàn phần hay hàm obitan spin với một bộ bốn số lượng tử n. l, m_l, m_s mô tả đầy đủ trạng thái một electron trong nguyên tử là hàm tích:

$$\underbrace{\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma)}_{\text{Hàm obitan spin}} = \underbrace{\psi_{nlm_l}(\vec{r})}_{\text{Hàm AO}} \cdot \underbrace{\eta_{m_s}(\sigma)}_{\text{Hàm spin}} \quad \text{(IV.62)}$$

Một bộ ba số lượng tử n, l, m_l xác định một hàm sóng không gian, một AO, $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$.

Một bộ bốn số lượng tử n, l, m_l, m_s xác định một hàm sóng toàn phần, một hàm obitan (ASO), $\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma)$.

BÀI TẬP

IV.1. Hãy dựa vào sơ đồ hệ 1e, 1 hạt nhân, viết biểu thức của $\hat{H}$.

IV.2. Trong hệ toạ độ cầu hàm sóng $\psi(\vec{r})$ gồm những phần nào ? Phương trình Srôđingơ cho hệ xét ở bài tập IV.1 được viết và tách thành các phần (phương trình) như thế nào?

IV.3. Khi giải phương trình Srôđingơ cho hệ 1e, 1 hạt nhân thu được những kết quả (nghiệm) nào ? Hãy trình bày khái quát về các kết quả đó.

IV.4. Hãy tính E_1, E_2, E_3 theo eV và đvn cho H, He^+, Li^{2+} ; sau đó so sánh các trị số đó ở:

a) cùng một giá trị của Z và nêu kết luận ảnh hưởng của n đến E_n.

b) cùng một giá trị của n và nêu kết luận ảnh hưởng của Z đến E_n.

IV.5. Trạng thái nào của một hệ lượng tử được gọi là trạng thái cơ bản? Ví dụ với từng trường hợp : H, He^+, Li^{2+}.

IV.6. Thế nào là hàm thực ? hàm phức ? Nêu ví dụ cụ thể từ kết quả đã xét ở bài tập IV.3 trên đây.

IV.7. Hãy mô tả quang phổ vạch của H. Áp dụng kết quả nêu ra ở bài tập IV.3 giải thích quang phổ này.

IV.8*. Hãy tính vị trí ba vạch đầu và vạch giới hạn của dãy Laiman của mỗi hệ sau:

a) D (đơteri) ; b) He^+ ; c) Li^{2+}. Biết $R_H = 109700\ cm^{-1}$.

IV.9. Hàm mật độ xác suất là gì? Thế nào là hàm mật độ xác suất độc lập với bán kính ? Hàm phân bố xác suất theo bán kính ? Hãy nêu ví dụ về mỗi hàm đó với hình ảnh (hình dạng) kèm theo.

IV.10. Mây electron là gì? Mây electron liên hệ như thế nào với hàm mật độ xác suất?

IV.11. Obitan nguyên tử AO là gì? Đại lượng nào là biến số, thông số của một hàm AO? Hãy tính số lượng hàm AO ứng với từng giá trị của m_l, l, xét với n = 3.

IV.12. Hình dạng của AO được biểu diễn như thế nào ? Hãy cho biết chi tiết hình dạng AOs, AOp, AOd.

IV.13*. Mây electron có phải là AO không ? Hãy nhận xét định nghĩa AO được trình bày trong SGK Hoá học 10 – Ban Khoa học Tự nhiên – Nhà xuất bản Giáo dục, năm 1990, trang 14.

IV.14. Suy biến năng lượng là gì? Tìm bậc suy biến của E_n với $n = 1 \rightarrow 4$.

IV.15. Thực nghiệm cho biết electron có spin s bằng bao nhiêu? Trị số có thể của m_s bằng bao nhiêu? Có liên hệ như thế nào giữa trị số m_s với trạng thái electron trong nguyên tử ?

Giải thích sơ lược sự tách đôi một vạch phổ (chẳng hạn vạch D trong phổ của Na).

IV.16. Hàm obitan spin (hàm ASO) là gì? Hãy nêu ví dụ?

IV.17. Nhận xét ý kiến sau đây: hàm sóng đầy đủ (hàm toàn phần hay hàm ASO) mô tả trạng thái một electron trong nguyên tử liên hệ với bốn số lượng tử : n, l, m_l, m_s.

IV.18. Trường hợp viết đúng kí hiệu hàm ASO $\psi_{nlm_lm_s}$ là

A. $\psi_{121\,1/2}$; B. ψ_{2001} ; C. $\psi_{200\,1/2}$; D. $\psi_{20\,1/2\,1}$.

IV.19*. Hãy trình bày hình vẽ minh hoạ ý nghĩa của l và m_l sau đây:

a) l = 0 ; b) l = 2.

IV.20. Hãy viết đầy đủ biểu thức của mỗi hàm ASO sau đây:

a) $\psi_{210\,1/2}$; b) $\psi_{210\,-1/2}$

Chương V

NGUYÊN TỬ NHIỀU ELECTRON

Mở đầu

Chương này đề cập các vấn đề cơ sở của nguyên tử nhiều electron. Những nội dung này chi phối việc xét tính chất và ứng dụng của các nguyên tử; cũng là cơ sở để học về bảng hệ thống tuần hoàn.

Về phương pháp luận: Trong chương này, phương pháp tiên đề thường được sử dụng, nghĩa là trả lời hai câu hỏi trọng tâm: Vấn đề đó là gì? Vận dụng vấn đề đó như thế nào ?

Chương trình 1, 1' đều cần thực hiện đầy đủ các vấn đề trên của chương này.

Mục tiêu

**Về nội dung :*

Người học cần nắm chắc và vận dụng tốt :

– Các cơ sở chung : + Nguyên lí không phân biệt các hạt đồng nhất.

+ Nguyên lí phản đối xứng.

+ Mô hình hạt độc lập và sự gần đúng của lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ nhiều electron. Phương pháp Xlâytơ.

– Cấu hình electron :

+ Bốn cơ sở.

+ Cấu hình electron : khái niệm, cách viết ; các trường hợp về cấu hình electron.

**Về phương pháp :* Chú trọng việc nắm vững khái niệm và vận dụng (theo phương pháp tiên đề).

§1. MỘT SỐ CƠ SỞ

1.1. Hai nguyên lí

1. Nguyên lí không phân biệt các hạt đồng nhất

Các electron là các hạt đồng nhất, không thể phân biệt được.

Hoặc không thể phân biệt các electron với nhau. Từ đó ta thấy rằng việc ghi số thứ tự các electron là việc làm có tính chất quy ước.

Ví dụ trong nguyên tử He có 2e, quy ước kí hiệu một electron là thứ nhất, e1, electron kia là thứ hai, e2. Với hệ nhiều electron, chẳng hạn có N electron (viết gọn là N e, đừng nhầm với nguyên tố Neon, Ne !), ta quy ước kí hiệu e1, e2, ..., ei, ej, ..., eN.

2. Nguyên lí phản đối xứng

Xét một cách đầy đủ, mỗi electron có hai toạ độ: toạ độ không gian được đặc trưng bằng $\vec{r}$ và toạ độ spin được đặc trưng bằng σ[1]. Toạ độ khái quát q của mỗi electron gồm hai toạ độ đó, nghĩa là:

$$q = \{\vec{r}, \sigma\} \qquad \text{(V.1)}$$

Ta xét một hệ có 2e, quy ước e1 có toạ độ q_1, e2 có toạ độ q_2. Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái hệ hai electron này là ψ.

Hàm ψ cũng được gọi là hàm obitan spin nhưng không phải là hàm ASO !

Ta chú ý đến *vị trí* hai electron này. Nếu ta đặt e1 trước e2 sau thì có hàm sóng mô tả trạng thái hệ 2e này là $\psi(q_1, q_2)$. Nếu đặt e2 trước, e1 sau, ta có hàm sóng mô tả trạng thái hệ 2e này là $\psi(q_2, q_1)$.

Theo tiên đề về hàm sóng, ứng với mỗi hàm trạng thái đó ta có một hàm mật độ xác suất tương ứng. Vậy ở đây $\psi(q_1, q_2)$ có tương ứng $|\psi(q_1, q_2)|^2$; và $\psi(q_2, q_1)$ có tương ứng $|\psi(q_2, q_1)|^2$. Theo nguyên lí không phân biệt các hạt đồng nhất vừa xét, khả năng tìm thấy hệ 2e ở trạng thái đó là như nhau, nghĩa là:

$$|\psi(q_1, q_2)|^2 = |\psi(q_2, q_1)|^2 \qquad \text{(V.2)}$$

---

[1] Toạ độ spin còn có thể được kí hiệu bằng chữ khác là ω (ômega). Toạ độ này chỉ là giả thiết, nhưng vẫn được dùng khi xét một cách đầy đủ vị trí electron.

Về mặt toán học, hệ thức (V.2) được thoả mãn khi:

$$\psi(q_1, q_2) = \psi(q_2, q_1) \quad \text{(V.3)}$$

hoặc $$\psi(q_1, q_2) = -\psi(q_2, q_1) \quad \text{(V.4)}$$

Hàm sóng thoả mãn điều kiện (V.3) được gọi là hàm đối xứng.

Vậy hàm sóng được gọi là hàm đối xứng nếu hàm này không đổi dấu khi đổi chỗ hai electron (hoán vị) *cho nhau.*

Hàm sóng thoả mãn điều kiện (V.4) được gọi là hàm phản đối xứng.

Vậy hàm sóng được gọi là hàm phản đối xứng nếu hàm này đổi dấu khi đổi chỗ (hoán vị) *hai electron.*

Vấn đề đặt ra là với hệ nhiều electron, hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái của hệ sẽ là hàm nào, đối xứng hay phản đối xứng?

Thực nghiệm cho biết hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái hệ các electron là hàm phản đối xứng đối với sự đổi chỗ cho hai electron bất kì của hệ đó.

Đây là nội dung của nguyên lí phản đối xứng.

Ta đã biết e là vi hạt có spin $s = \frac{1}{2}$; e còn được gọi là hạt fecmion. Nguyên lí phản đối xứng đó cũng áp dụng cho các hạt fecmion.

Ta xét hàm sóng toàn phần của một hệ nhiều electron đơn giản nhất là nguyên tử heli (He). Trong nguyên tử He có 2e. Hàm sóng không gian hay hàm AO mô tả trạng thái chuyển động của hai electron này đều là 1s, kí hiệu gọn là hàm φ; vậy có φ_a, φ_b. Xét toạ độ (vị trí không gian) ta có thể có φ_a (1), φ_b (2) hay φ_a (2), φ_b (1). Kí hiệu chữ số trong móc đơn chỉ thứ tự e như đã quy ước, là e1, e2. Hàm sóng spin mỗi e có thể có là α hoặc β. Vậy hàm spin của hai electron này có thể là $\alpha(1)$, $\beta(2)$ hoặc $\alpha(2)$, $\beta(1)$. Kết hợp lại, ta có hàm sóng toàn phần phản đối xứng mô tả trạng thái hệ 2e trong He là:

$$\psi_{He} = \frac{1}{\sqrt{2}}[\varphi_a(1)\,\alpha(1)\,\varphi_b(2)\,\beta(2) - \varphi_b(1)\,\beta(1)\,\varphi_a(2)\,\alpha(2)]. \quad \text{(V.5)}$$

Trong đó $1/\sqrt{2}$ là thừa số chuẩn hoá hàm ψ_{He}; chỉ số a, b ghi kèm kí hiệu hàm φ để chỉ thứ tự hàm sóng cho đỡ nhầm; có thể bỏ chỉ số này.

Biểu thức (V.5) còn có thể được viết dưới dạng một định thức của một ma trận vuông cấp 2.

Nội dung của nguyên lí phản đối xứng mà ta vừa xét cũng chính là nội dung của nguyên lí Pauli sẽ được đề cập ở phần sau.

1.2. Sự gần đúng trong việc giải bài toán hệ nhiều electron

Trong phạm vi Hoá học lượng tử, việc xét một hệ lượng tử nào đó thực chất là xét lời giải phương trình Srôđingơ của hệ đó. Hệ lượng tử có từ 2 e trở lên – nguyên tử, phân tử... – được gọi là hệ phức tạp vì về nguyên tắc không thể giải chính xác phương trình Srôđingơ cho các hệ này; mà chỉ có thể giải gần đúng.

1. Mô hình hạt độc lập

Mô hình này do hai nhà khoa học là Bocnơ và Ôpenhaimơ đề nghị nên còn được gọi là sự gần đúng Bocnơ – Ôpenhaimơ:

Trong hệ nhiều electron, hạt nhân được coi là đứng yên, xét chuyển động của từng electron trong trường lực được tạo ra bởi hạt nhân và các electron còn lại.

Áp dụng sự gần đúng đó, ta viết được toán tử Hamintơn $\hat{H}$ cho hệ gồm N e, một hạt nhân có điện tích Ze_0 trong hệ đơn vị nguyên tử (đvn) như sau:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_{p=1}^{N}\nabla_p^2 - \sum_{p=1}^{N}\frac{Z}{r_p} + \sum_{p=1}^{N}\sum_{q\neq 1}^{N}\frac{1}{r_{pq}} \quad (V.6)$$

Trong đó ∇_p^2 là toán tử nabla bình phương trong thành phần toán tử động năng của ep.

r_p: khoảng cách từ hạt nhân đến e thứ p (ep).

r_{pq}: khoảng cách giữa hai electron thứ p và q.

Theo nguyên lí không phân biệt các hạt đồng nhất, ta không thể phân biệt các ep, eq. Nói cách khác, không thể xác định được chính xác r_{pq}. Như vậy về nguyên tắc không có được một biểu thức chính xác của một toán tử $\hat{H}$ cho nhiều hệ electron. Do đó, về nguyên tắc không thể xác định được chính xác các nghiệm hay các kết quả của phương trình Srôđingơ khi dùng toán tử $\hat{H}$ đó.

Mô hình hạt độc lập đó cho một trường lực xuyên tâm hiệu dụng đối với mỗi electron được xét, vì lực tác dụng lên e này gồm cả lực hút của hạt nhân cùng lực đẩy của các e còn lại, lực đó không đi qua tâm của trường.

2. Phương pháp gần đúng Xlâytơ

Năm 1930, Xlâytơ đã đề nghị một phương pháp gần đúng xác định hàm bán kính R_{nl} và năng lượng tương ứng của obitan đó là ε_{nl}[1]. Cần lưu ý ngay ε_{nl} là năng lượng ứng với phân lớp electron chứ không phải E_n là năng lượng lớp electron (Nếu nói chính xác hơn thì ε_{nl} là năng lượng 1e ở phân lớp đó).

Công thức xác định hàm bán kính là:

$$R_{nl}(r) = cr^{n^*-1} \cdot e^{-(Z-b)r/n^* a_o} \quad (V.7)$$

Năng lượng 1e ở trạng thái được mô tả bởi hàm R_{nl} đó, là:

$$\varepsilon_{nl} = -\frac{(Z-b)^2}{(n^*)^2} \cdot \frac{e_o^2}{2a_o} = -13,6\frac{(Z-b)^2}{(n^*)^2}(eV) \quad (V.8)$$

Trong đó:

Z là số đơn vị điện tích của nguyên tử (tức số thứ tự nguyên tố trong hệ thống tuần hoàn),

b là hằng số chắn,

(Z – b) là số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng,

n* là số lượng tử chính hiệu dụng,

c là hằng số,

a_o là bán kính Bo thứ nhất,

e là cơ số logarit tự nhiên,

e_o là điện tích cơ bản.

---

[1] Như đã đề cập ở chương III, khi giải phương trình Srôđingơ cho một hệ lượng tử thu được hai kết quả là hàm riêng là hàm sóng và trị riêng năng lượng. Vì hàm cầu là chung cho chuyển động của vi hạt trong trường đối xứng xuyên tâm nên khi làm toán hàm bán kính được xét.

Quy tắc gần đúng để xác định n* và b như sau:

a) Xác định số lượng tử chính hiệu dụng n^* theo bảng sau:

n	1	2	3	4	5	6...	
n*	1	2	3	3,7	4,0	4,2...	(V.9)

(n là số lượng tử chính vốn có).

b) Xác định hằng số chắn b:

*) Các hàm AO được chia thành các nhóm như sau:

(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d, 4f);... (V.10)

Các AO trong cùng một nhóm được coi có cùng hàm R_{nl}.

*) Trị số hằng số chắn b đối với 1e đang xét sẽ bằng tổng các trị số góp của các electron khác, như sau:

+ Các e ở nhóm AO *ngoài nhóm AO đang xét* có trị số góp bằng 0.

Ví dụ: xét AO1s thì tất cả các e từ AO2s trở ra đều có trị số góp bằng 0.

+ Mỗi e ở *cùng* AO (hay nhóm AO) *với e được xét* góp một lượng 0,35; riêng 1e trên cùng AO1s chỉ góp 0,30.

+ Lượng góp của *mỗi* e ở AO *bên trong* so với AO đang xét:

– Ở lớp n có trị số nhỏ hơn n của lớp đang xét 1 (đơn vị), góp 0,85.

– Ở lớp n có trị số nhỏ hơn n của lớp đang xét từ 2 trở lên (tức là ở sâu hơn, gần hạt nhân hơn), góp 1,0.

+ Nếu AO *đang xét là AOd hay AOf thì mỗi e ở AO trong góp 1,0* vào b.

Bài tập áp dụng V.1

Hãy áp dụng phương pháp gần đúng Xlâytơ xác định biểu thức hàm bán kính R_{nl} và năng lượng ε_{nl} tương ứng đối với Li.

Trả lời: Vì Li có Z = 3 → Li có 3e, cấu hình e (xem §2 Chương V) là Li: $1s^2\ 2s^1$.

a) Xét AO 1s: Trên AO này có 2e. Xác định được: $n^* = n = 1$;

b = 0,30 → (Z – b) = (3,0 – 0,3) = 2,7.

Vậy: Hàm $R_{1s} = cr^{o}e^{-(2,7.r/a_o)}$

Trong hệ đvn, có $R_{1s}(r) \approx ce^{-2,7r}$

Năng lượng $\varepsilon_{1s} = -\frac{(3-0,3)^2}{1} \cdot \frac{e_o^2}{2a_o} \approx -99,14$ (eV).

(Chú ý ε_{1s} là năng lượng 1e ở AO – 1s).

b) Xét AO2s: Trên AO này có 1e. Xác định được $n = n^* = 2$.

b (bên trong): AO1s có 2e nên b = 0,85.2 = 1,7 → Z – b = 3,0 – 1,7 = 1,3.

Vậy: Hàm $R_{2s} = cr\,e^{-\left(\frac{1,3}{2} \cdot \frac{r}{a_o}\right)} = cr^0 e^{-\left(0,65 \cdot \frac{r}{a_o}\right)}$

Trong đvn $R_{2s} = cr\,e^{-0,65\,r}$

Năng lượng $\varepsilon_{2s} = -\frac{(3-1,7)^2}{2^2} \cdot \frac{e_o^2}{2a_o} \approx -5,7$ (eV)

(Thực nghiệm xác định được $\varepsilon_{1s} \approx -5,4$ eV).

Năng lượng electron của nguyên tử Li bằng

$$2\varepsilon_{1s} + \varepsilon_{2s} = -204 \text{ eV}.$$

Ngoài hàm Xlâytơ vừa xét, còn có hàm Gauxơ.

3. Sơ lược về phương pháp trường tự hợp Hactơri – Fôc

Khi đưa biểu thức của toán tử Hamintơn (V.6) vào, ta có phương trình Srôđingơ cho hệ N e

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{(V.11)}$$

ψ là hàm sóng obitan spin mô tả trạng thái toàn bộ hệ N e đó.

Vì $\hat{H}$ không có được biểu thức chính xác, nên về nguyên tắc ta không thể giải thích chính xác phương trình (V.11). Một phương pháp giải gần đúng (V.11) do Hactơri – Fôc đưa ra (còn gọi là phương pháp trường tự hợp[1]), được tóm tắt như sau:

Theo mô hình gần đúng Bocnơ – Ôpenhaimơ, xét từng electron. Chẳng hạn xét với e thứ p.

Chọn trước một hàm thử $\chi_i^0(p)$, từ đó có toán tử Fôc $f^0(p)$.

Giải phương trình Srôđingơ – Hactơri – Fôc

$$f^0(p)\,\chi_j^1(p) = \varepsilon_j^1 \chi_j^1(p) \qquad \text{(V.12)}$$

---

[1] Tên gọi của phương pháp trường tự hợp được viết tắt theo tiếng Anh là SCF.

Từ hàm χ_i^1 (p) vừa thu được, xây dựng toán tử Fôc $\hat{f}^{o}(p)$. Dùng $\hat{f}^{*}(p)$ giải phương trình (V.12). Cứ lặp đi lặp lại các bước trên cho tới khi thu được năng lượng obitan ε_j cực tiểu, sẽ nhận được hai kết quả cần có là hàm sóng obitan χ_j và năng lượng tương ứng ε_j (j được dùng để chỉ thứ tự obitan).

Phương pháp tính như trên được gọi là phương pháp lặp.

Phương pháp lặp này được dùng để giải phương trình vi phân không tuyến tính (V.12).

Như vừa thấy ở trên, đối với nguyên tử nhiều electron, sự giải gần đúng phương trình Srôđingơ cho hai kết quả là hàm sóng obitan và năng lượng tương ứng với obitan đó. Đây là năng lượng phân lớp electron, ε_i, chứ không phải là năng lượng lớp electron, E_n, như trường hợp hệ 1e, 1 hạt nhân đã xét ở chương IV.

Hai kết quả đó là cơ sở cho việc nghiên cứu các vấn đề tiếp theo.

§2. CẤU HÌNH ELECTRON

Sự sắp xếp các electron vào nguyên tử là một trong những vấn đề quan trọng khi xét nguyên tử có nhiều electron. Kết quả của sự sắp xếp đó được biểu diễn một cách khái quát bằng cấu hình electron.

2.1. Một số cơ sở

Có bốn cơ sở chi phối sự phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron. Mỗi nội dung đó có vị trí xác định, đồng thời có sự liên hệ giữa các nội dung này.

1. Nguyên lí vững bền hay nguyên lí năng lượng cực tiểu

Trong nguyên tử, electron chiếm mức năng lượng thấp trước, tiếp đến các mức năng lượng cao hơn. Trạng thái hệ có năng lượng thấp nhất là trạng thái cơ bản.

Như ở phần trên đã đề cập, trạng thái hệ lượng tử có năng lượng thấp nhất hay cực tiểu là trạng thái cơ bản, đó cũng là trạng thái bền vững nhất của hệ. Nguyên lí trên thể hiện một quy luật của thế giới tự nhiên là luôn luôn có xu hướng đạt tới sự bền vững nhất.

2. Quy tắc Klêchkowski

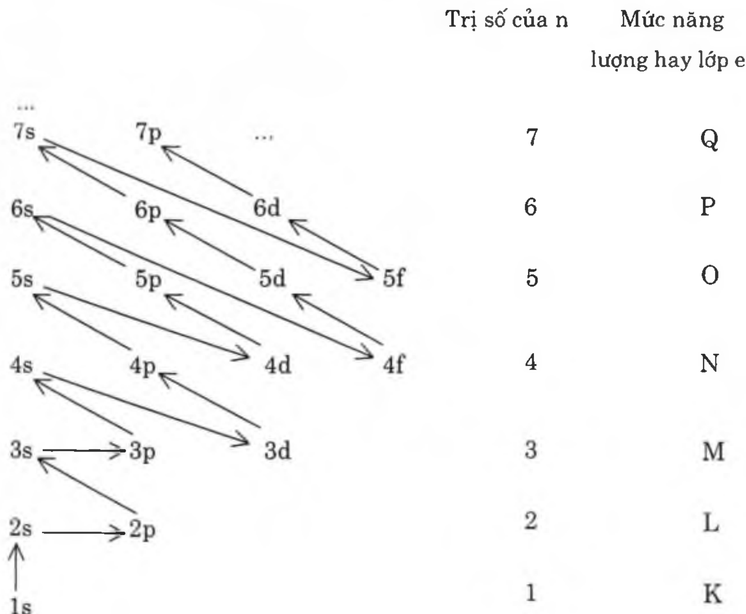
Một vấn đề được đặt ra là: Vậy trong nguyên tử thứ tự sắp xếp các phân mức hay mức năng lượng tuân theo quy luật nào ? Quy luật này được phát hiện và phát biểu thành quy tắc – thường gọi là quy tắc Klêchkowski – như sau:

Năng lượng của phân mức, ε_{nl}, tăng theo sự tăng của trị số tổng $(n + l)$; nếu hai phân mức có cùng trị của tổng $(n + l)$ thì ε_{nl} tăng theo sự tăng của n.

Trong đó n là số lượng tử chính, l là số lượng tử phụ.

Do nội dung như trên nên quy tắc Klêchkowski còn được gọi là *quy tắc (n + l).*

Có thể diễn đạt nội dung của quy tắc đó bằng sơ đồ hình V.1.



HÌNH V.1. Quy tắc Klêchkowski

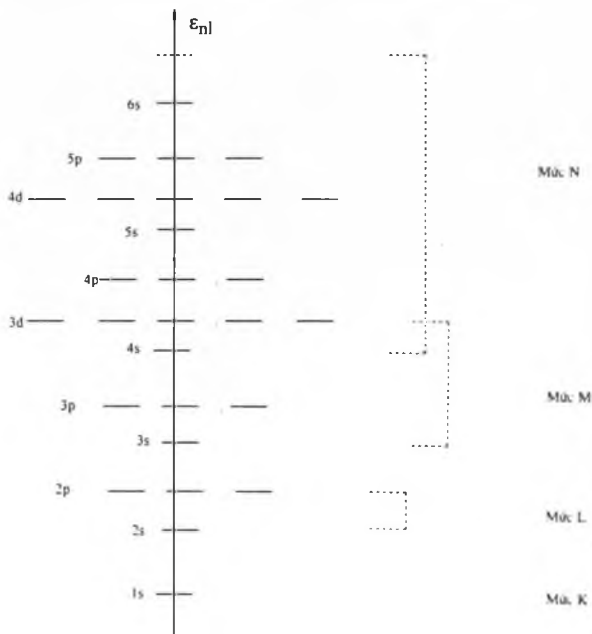
Cách dùng quy tắc trong hình V.1: Xếp thứ tự các AO theo phân mức năng lượng từ thấp lên cao như chiều mũi tên, dùng các mũi tên đó theo thứ tự từ dưới lên.

Bài tập áp dụng V.2

Từ quy tắc Klêchkowski (hình V.1), có chú ý số lượng các loại AO, hãy đưa ra giản đồ năng lượng gồm cả thứ tự phân lớp (AO) và lớp electron (hoặc phân mức và mức năng lượng).

Trả lời:

Số lượng AO phải xét là: AOs : 1 ; AOp : 3 ; AOd : 5 ; ... Dùng một vạch ngang đậm (–) kí hiệu 1AO, ta có giản đồ như hình V.2.



HÌNH V.2. Giản đồ năng lượng các AO xây dựng theo quy tắc Klêchkowski (Điều quan trọng cần lưu ý ở giản đồ trên là thứ tự năng lượng được tôn trọng)

Theo kết quả bài tập áp dụng vừa rồi, ta có thể đưa ra dãy thứ tự từ thấp đến cao năng lượng các AO là:

1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d 7p ... (V.13)

Thứ tự được biểu thị theo (V.13) là thứ tự các phân mức năng lượng *khi mỗi AO* có một electron chiếm. Khoảng cách năng lượng giữa các AO đó không hoàn toàn đều như nhau, có một số khoảng cách năng lượng lớn (xa nhau) như giữa 1s với 2s; 3s với 4s; ... Cũng có khoảng cách năng lượng bé (gần nhau) như giữa 4s với 3d; ..

3. Nguyên lí Pauli

Mỗi AO bị chiếm nhiều nhất bởi 2e có trạng thái biểu thị bằng trị m_s ngược dấu nhau.

Ta đã biết rằng AO là hàm không gian $\psi(\vec{r})$ được xác định bằng một bộ ba số lượng tử n, l, m_l (nên ta vẫn viết $\psi_{nlm_l}(\vec{r})$). Khi kể đến spin electron, ta có hàm sóng toàn phần mô tả đầy đủ trạng thái một electron là:

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\eta_{m_s}(\sigma) \quad (V.14)$$

Đưa các kí hiệu đã được trình bày ở chương IV vào, ta viết rõ hơn (V.14) đó như sau:

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\eta_{m_s}(\sigma) = \begin{cases} \psi_{nlm_l}(\vec{r}).\beta & (m_s = -\frac{1}{2}) \\ \psi_{nlm_l}(\vec{r}).\alpha & (m_s = \frac{1}{2}) \end{cases} \quad (V.15)$$

Nếu có hai electron cùng chiếm một AO thì trường hợp duy nhất được phép là trường hợp mà nguyên lí Pauli đã nêu ra hay được biểu thị bằng vế cuối cùng trong (V.15) ở trên. Ngoài trường hợp duy nhất đó, hai electron không thể có trạng thái nào khác trong cùng một AO. Do đó nguyên lí Pauli còn được gọi là *nguyên lí ngăn cấm Pauli.*

Để có thêm thuận lợi nhiều hơn trong trình bày, người ta quy ước dùng ô lượng tử.

Mỗi AO được kí hiệu bằng một ô lượng tử (là □ hay O hay –, ...) Dùng kí hiệu spin lên (↑); spin xuống (↓) như đã nêu ra ở chương IV, ta có thể biểu thị (V.15) như sau:

↓↑ hoặc ↑↓ (V.16)

Trong (V.16) có lưu ý thứ tự electron, quy ước từ trái sang phải. electron được viết trước là 1 (e1), tiếp theo là 2 (e2).

Bài tập áp dụng V.3

Trong số các cách biểu diễn 2e chiếm một AO, trường hợp được phép theo nguyên lí Pauli cho đồng thời hai cách viết là:

A) ↑↕ , ↑↕ B) ↓↑ , ↓↓ C) ↑↑ , ↓↓ D) ↑↓ , ↓↑

Trả lời: D đúng.

Nguyên lí ngăn cấm Pauli có thể được phát biểu theo một số cách khác nhau. Chẳng hạn:

Trong một nguyên tử không thể có từ hai electron trở lên có cùng bốn số lượng tử.

Hoặc: Hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái hệ từ hai electron trở lên là hàm phản đối xứng (nguyên lí phản đối xứng).

4. Quy tắc Hun 1

Có ba quy tắc Hun được áp dụng khi xét cấu tạo nguyên tử nhiều electron. Ở đây ta xét quy tắc thứ nhất.

Khi chiếm các obitan, các electron có khuynh hướng tạo ra nhiều nhất số electron độc thân.

Xét hai trường hợp có 2e và 2AO. Có hai khả năng phân bố 2e này:

+ Cả hai electron chiếm cùng 1 AO, đó là sự ghép đôi electron; lúc đó sẽ có 1AO không bị chiếm (AO trống).



+ *Mỗi electron chiếm một obitan, đó là các electron độc thân.*

[↑] [↓] ; hoặc [↑] [↑] ;... (V.17)

Quy tắc Hun 1 chỉ ra rằng khuynh hướng phân bố theo (V.17) chiếm ưu thế.

Bài tập áp dụng V.4

Trong nguyên tử nitơ, có 3e ở phân lớp 2p.

1) Có những khuynh hướng nào trong việc phân bố 3e đó ?

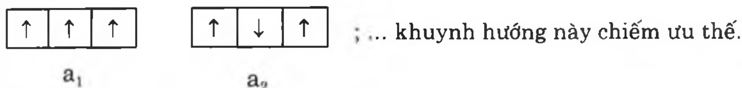
(Mỗi khuynh hướng cần hai trường hợp minh hoạ).

2) Trong hai (hay nhiều hơn) trường hợp của khuynh hướng chiếm ưu thế theo quy tắc Hun 1, hãy chỉ ra trường hợp ứng với trạng thái cơ bản của nguyên tử nitơ. Tại sao trường hợp đó lại ứng với trạng thái cơ bản ?

Trả lời: Phân lớp p (2p) có 3AO cùng năng lượng ε_{nl}.

1) Hai khuynh hướng phân bố 3e đó là:

a) Độc thân:



; ... khuynh hướng này chiếm ưu thế.

b) Có sự ghép đôi:



; ...

2) a_1 là trường hợp ứng với trạng thái cơ bản của nitơ vì cả 3e đều ở trạng thái spin lên là trạng thái năng lượng thấp nhất.

Mỗi electron có số lượng tử spin $s = \frac{1}{2}$. Với hệ có nhiều electron thì spin S của hệ được tính như sau[1]:

$$S = \frac{1}{2}.n \qquad \text{(V.18a)}$$

Trong đó n là số electron độc thân.

[1] Trong sự tính này chưa chú ý trị đại số của m_s.

Ta dễ dàng thấy rằng khi có nhiều nhất số electron độc thân, tức là $n = n_{max}$, thì:

$$S_{max} = \frac{1}{2} \cdot n_{max} \qquad \text{(V.18b)}$$

Do đó quy tắc Hun 1 còn được phát biểu theo cách khác, là:

Các electron được phân bố vào các obitan sao cho tổng spin của chúng đạt giá trị lớn nhất (cực đại).

Vì vậy, quy tắc Hun 1 còn được gọi là *quy tắc* S_{max}.

Bốn vấn đề vừa được đề cập – quy ước gọi là bốn nguyên lí và quy tắc – làm cơ sở cho việc viết cấu hình electron.

2.2. Cấu hình electron

1. Khái niệm

Sơ đồ biểu diễn sự phân bố electron theo đồng thời các số lượng tử n, l được gọi là cấu hình electron của nguyên tử.

Kí hiệu: Thông thường, cấu hình electron được viết là nl^a, hay $(nl)^a$, trong đó n biểu thị bằng chữ số, l biểu thị bằng kí hiệu trạng thái; a là số electron.

Ví dụ: Cấu hình electron của nguyên tử nitơ (N : Z = 7) là



$$1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \qquad \text{(V.19)}$$

2. Cách viết

a) Trước hết xác định số lượng e:

Tổng số electron: dựa vào số đơn vị điện tích dương hạt nhân, Z.

Chú ý: Phân biệt nguyên tử với ion. Chẳng hạn, nguyên tử natri Na, Z = 11 → có 11e; ion Na^+, Z = 11 nhưng chỉ có 10e.

Theo nguyên lí Pauli, trong 1 AO có nhiều nhất 2e với m_s khác dấu.

Trong một phân lớp, số e nhiều nhất là 2 (2l + 1). Phân lớp electron (còn gọi là vỏ e) có đủ số e cực đại được gọi là phân lớp bão hoà (hay vỏ bão hoà). Vỏ bão hoà được gọi là vỏ kín, vỏ chưa bão hoà được gọi là vỏ hở (hay mở)[1].

---

[1] Về sau có cách hiểu khái quát hơn: Vỏ kín/ vỏ đóng là vỏ của các electron đều được ghép đôi; vỏ mở/ vỏ hở : vỏ có electron độc thân.

Ví dụ: Trong cấu hình e của N (V.19), phân lớp 1s, 2s là các phân lớp bão hoà (hay các vỏ kín); phân lớp 2p chưa bão hoà (vỏ hở).

Bài tập áp dụng V.5

Hãy tính số e bão hoà cho vỏ s, p, d, f và viết cấu hình e của mỗi vỏ đó.

Trả lời

Từ công thức 2 (2l + 1) ta có:

Vỏ s, l = 0 → 2 (0 + 1) = 2 → cấu hình vỏ kín: ns^2

Vỏ p, l = 1 → 2 (2.1 + 1) = 6 → cấu hình vỏ kín: np^6

Vỏ d, l = 2 → 2 (2.2 + 1) = 10 → cấu hình vỏ kín: nd^{10}

Vỏ f, l = 3 → 2 (2.3 + 1) = 14 → cấu hình vỏ kín: nf^{14}.

Tổng số electron có nhiều nhất trong một lớp là $2n^2$.

Số lượng này có đủ khi lớp đã bão hoà, còn trong quá trình xây dựng cấu hình thì với n ≥ 3 số lượng đó chưa đúng (xem bài tập áp dụng V.6).

b) Khi viết cấu hình electron: dựa vào bốn nguyên lí, quy tắc đã nêu và số lượng electron.

Ví dụ: xét cấu hình electron của

a) F. b) K.

Ta có: a) F có Z = 9 → có 9e. Dùng ô lượng tử:



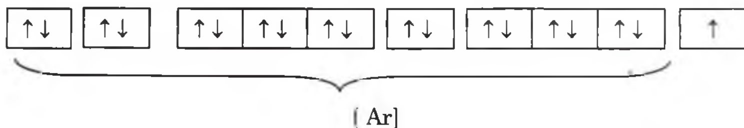
Hay: $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. Vì $1s^2$ ứng với sự bão hoà số e ở lớp thứ nhất (n = 1), đó cũng là cấu hình e của He, nên có thể viết:

F $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$ hay [He] $2s^2\ 2p^5$



b) Tương tự trên, ta có K với Z = 19 → có 19 e.

Dùng ô lượng tử



Vậy cấu hình e của K là


K $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ hay [Ar] $4s^1$.

Cần lưu ý ở đây phải điền e thứ 19 vào AO4s chứ không phải 3d.

Trong cấu hình e của K, ở phân lớp 4s chỉ có 1e, chưa bão hoà; phân lớp này lại ở ngoài cùng nên e ở phân lớp 4s được gọi là e hoá trị của K.

Trong cấu hình e của F, ở lớp n = 2 có 7e, chưa bão hoà (thiếu 1e). Lớp n = 2 ở ngoài cùng nên 7e này được gọi là electron hoá trị của F.

Có thể khái quát như sau: *Electron ở phân lớp hay lớp ngoài cùng chưa bão hoà được gọi là electron hoá trị của nguyên tử.*

Bài tập áp dụng V.6

1. Hãy viết cấu hình e của a) Ca; b) Cr; c) Fe.

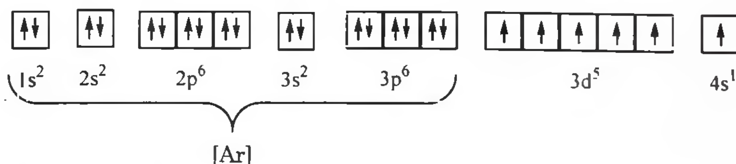
Từ các kết quả đó có thể rút ra được những trường hợp nào có thể có khi xét cấu hình e của các nguyên tử ?

2. Từ cấu hình e của Cr và Fe có thể rút ra được kết luận nào về e hoá trị? Kết hợp với kết luận sơ bộ ở ví dụ vừa xét, có thể khái quát hoá khái niệm electron hoá trị như thế nào?

Trả lời:

1. a) Ca: tiếp theo K trong bảng hệ thống tuần hoàn nên dễ dàng có cấu hình e của Ca là [Ar] $4s^2$.

b) Cr: có Z = 24 → 24e. Áp dụng như với K đã xét, ta có:



Vậy ta có cấu hình e của Cr là [Ar] $3d^5 4s^1$ (V.20)

Khi xét cấu hình e của Cr có hai điểm cần lưu ý:

– Trong cấu hình e của Ca vừa xét đã có sự bão hoà phân lớp (vỏ) $4s^2$, còn cấu hình e của Cr lại chỉ có $4s^1$, chưa bão hoà, mặc dù Cr với Z = 24 đứng sau Ca với Z = 20.

Vậy cấu hình e của Cr là một trường hợp bất thường.

– Cũng so với cấu hình e của Ca, ở đó sau [Ar] tiếp đến $4s^2$, còn ở Cr thì sau [Ar] phải đến $3d^5$ mới tới $4s^1$ (xem (V.20)).

Đó là kết quả của *sự sắp xếp lại thứ tự năng lượng các phân lớp sau khi điền electron* (Thứ tự này bị đảo so với thứ tự khi các AO đã nêu ra ở (V.13).

c) Fe: xét tương tự như trên, ta có cấu hình e là [Ar] $3d^6 4s^2$ (V.21)

Sự sắp xếp $3d^6$ trước $4s^2$ là do sự đảo thứ tự như vừa xét ở Cr.

Qua các kết quả vừa xét, ta thấy có *hai trường hợp* xảy ra khi viết cấu hình e của các nguyên tử:

Trường hợp 1: bình thường; có chú ý sự đảo thứ tự AO sau khi điền e như ở Fe.

Trường hợp 2: bất thường về số lượng e ở một số phân lớp hay lớp, như Cr.

2. Với Cr: vỏ 3d có 5e, vỏ 4s có 1e. Hai vỏ này đều chưa bão hoà, ở hai lớp khác nhau (n = 3 và n = 4). Cả 6e đều có vai trò là e hoá trị (bằng chứng là Cr tạo ra được hợp chất trong đó Cr có số oxi hoá +6 như $K_2Cr_2O_7$,...).

Với Fe: cũng tương tự Cr, Fe có vỏ 3d với 6e, vỏ 4s với 2e; cả 8e này đều có thể có vai trò của e hoá trị.

Có tình huống như vậy đối với các nguyên tố khác mà nguyên tử có cấu hình electron trong đó cả vỏ (n – 1)d chưa bão hoà, còn vỏ ns bên ngoài bão hoà (ns^2) hay chưa bão hoà (ns^1). Có thể biểu diễn cấu hình e đó là:

$$\ldots (n-1)d^{10-x} ns^2 \text{ hay } (n-1)\, d^{10-x} ns^1 \qquad (V.22)$$

Trong đó $0 < x < 10$, x nguyên.

Đối với các trường hợp này[1] ta có thể kết luận:

Electron hoá trị là electron (ngoài) thuộc lớp, phân lớp chưa bão hoà.

---

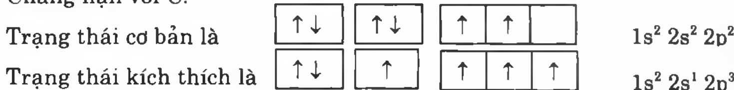
[1] Với các nguyên tố họ f (họ lantan và actini) cũng có tình huống tương tự như trên, chẳng hạn Pr, với Z = 59, có cấu hình e là [Xe] $4f^3 6s^2$.

Có thể coi đây là định nghĩa chung cho khái niệm electron hoá trị.

Khi dùng cấu hình e cần lưu ý là nếu không dùng ô lượng tử thì khó xác định được cấu hình đó có ứng với trạng thái cơ bản của nguyên tử hay không. Do đó, nếu được, nên xét đồng thời cả cách viết dùng ô lượng tử và viết thu gọn, như đã trình bày trong các bài tập áp dụng V.5 và V.6.

Trạng thái kích thích của một hệ lượng tử (nguyên tử, ion, phân tử) thường được hiểu là trạng thái ở đó có sự chuyển dời của electron từ phân mức hay mức năng lượng thấp lên mức hay phân mức năng lượng cao hơn.

Chẳng hạn với C:



Trạng thái cơ bản là $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Trạng thái kích thích là $1s^2\ 2s^1\ 2p^3$

Khái niệm "Trạng thái kích thích của một nguyên tử" là một khái niệm rộng; rộng hơn khái niệm "Trạng thái hoá trị" hay "Trạng thái lai hoá" (sẽ đề cập ở chương IX).

TÓM TẮT CHƯƠNG V

Các cơ sở chung:

– Các electron là các hạt đồng nhất, không thể phân biệt được.

– Thực nghiệm cho biết hàm sóng toàn phần mô tả trạng thái hệ các electron là hàm phản đối xứng đối với sự đổi chỗ cho hai electron bất kì của hệ đó.

– Trong hệ nhiều electron, hạt nhân được coi là đứng yên, xét chuyển động của từng electron trong trường lực được tạo ra bởi hạt nhân và các electron còn lại.

Cấu hình electron :

Sự phân bố electron trong nguyên tử nhiều electron tuân theo bốn nguyên tắc sau:

• *Nguyên lí vững bền*

Trong nguyên tử, ở trạng thái cơ bản, electron chiếm mức năng lượng thấp trước, tiếp đến các mức năng lượng cao hơn. Trạng thái hệ có năng lượng thấp nhất là trạng thái cơ bản.

• *Quy tắc Klêchkowski*

Năng lượng của phân mức, ε_{nb}, tăng theo sự tăng của trị số tổng (n + l); nếu hai phân mức có cùng trị của tổng (n + l) thì ε_{nl} tăng theo sự tăng của n.

• *Nguyên lí Pauli*

Mỗi AO bị chiếm nhiều nhất bởi 2e có trạng thái biểu thị bằng trị m_s ngược dấu nhau.

Ta có thể bổ sung nguyên lí này theo cách viết sau đây:

$$\psi_{nlm_lm_s}(\vec{r},\sigma) = \psi_{nlm_l}(\vec{r})\eta_{m_s}(\sigma) = \begin{cases} \psi_{nlm_l}(\vec{r}).\beta & (m_s = -\frac{1}{2}) \\ \psi_{nlm_l}(\vec{r}).\alpha & (m_s = \frac{1}{2}) \end{cases} \qquad (V.15)$$

- *Quy tắc Hun 1*

Có ba quy tắc Hun được áp dụng khi xét cấu tạo nguyên tử nhiều electron. Ở đây ta xét quy tắc thứ nhất.

Khi chiếm các obitan, các electron có khuynh hướng tạo ra nhiều nhất số electron độc thân.

- *Cấu hình electron*

Sơ đồ biểu diễn sự phân bố electron theo đồng thời các số lượng tử n, l được gọi là cấu hình electron của nguyên tử.

–Một phân lớp có nhiều nhất là 2(2l + 1) electron ; đó là phân lớp bão hoà. Cấu hình electron của các phân lớp bão hoà:

$$ns^2 ; np^6 ; nd^{10} ; nf^{14} ; ...$$

Một phân lớp có (2l + 1) electron là phân lớp nửa / bán bão hòa. Cấu hình electron của các phân lớp nửa bão hòa:

$$ns^1 ; np^3 ; nd^5 ; nf^7 ; ...$$

– Một lớp có nhiều nhất là $2n^2$ electron. Đó là lớp bão hoà.

Lớp bão hoà chỉ đạt được ngay với n = 1 ; 2. Từ n ≥ 3, do sự chèn mức năng lượng các AO (như được chỉ ra ở V.13) nên sau khi đã điền đầy AO phân lớp của lớp sau có sự chèn mức năng lượng, lớp trước mới được điền đầy.

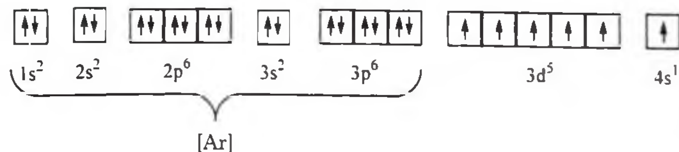
Ví dụ có n = 3 → $2.3^2 = 18$ (electron). Theo (V.13), có cấu hình:

$$3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2.$$

Như vậy lớp n = 3 chưa được điền đầy, mặc dù đã có 18e. Lớp n = 3 này sẽ được điền đầy nếu có 18 + 2 = 20 electron ; lúc đó có cấu hình

$$3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2.$$

Cấu hình $ns^2\ np^6$ luôn ứng với vỏ nguyên tử khí trơ. Cấu hình bất thường như ở Cr (Z = 24):



Vậy ta có cấu hình e của Cr là [Ar] $3d^5 4s^1$ (V.20)

– Electron hoá trị là electron ở phân lớp hay lớp ngoài chưa bão hoà.

BÀI TẬP

V.1. Hãy cho biết nội dung nguyên lí không phân biệt các hạt đồng nhất.

V.2. Thế nào là hàm sóng đối xứng, phản đối xứng? Ví dụ.

V.3. Hàm sóng toàn phần – tức hàm obitan spin – mô tả trạng thái hệ nhiều electron là hàm đối xứng hay phản đối xứng? (Nếu được hãy minh hoạ bằng hàm sóng của He).

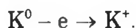
V.4. Hãy cho biết nội dung của sự gần đúng Bocnơ – Openhaimơ.

V.5. Tìm số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng tác dụng lên mỗi electron trong nguyên tử kali, sắt.

V.6*. Áp dụng phương pháp gần đúng Xlâytơ, hãy:

– Xác định năng lượng các phân lớp e; năng lượng e của cả nguyên tử K.

– Xác định năng lượng ion hoá thứ nhất, tức là năng lượng kèm theo quá trình



$$K^0 - e \rightarrow K^+.$$

V.7. Xác định biểu thức hàm bán kính $R_{nl}(r_c)$, năng lượng phân lớp e ε_{nl} của nguyên tử cacbon.

V.8. Hãy cho biết nội dung của nguyên lí vững bền.

V.9. Bằng sơ đồ thích hợp hãy trình bày nội dung của quy tắc Klêchkowski.

V.10. Hãy cho biết nội dung của nguyên lí Pauli và nêu ví dụ minh hoạ.

V.11*. Có thể có những trường hợp nào về số lượng electron trong một AO? Nếu AO trống, nghĩa là chưa có e nào chiếm AO đó, định nghĩa về AO có phù hợp không?

V.12*. Khi áp dụng nguyên lí Pauli, ta thấy mỗi AO có thể có tối đa 2e với m_s khác nhau. Điều đó có trái với định nghĩa AO không?

V.13. Hãy cho biết nội dung của quy tắc Hun 1.

V.14. Cấu hình electron là gì? Dựa vào cơ sở nào để viết cấu hình e của nguyên tử?

V.15. Hãy trình bày chi tiết và kết quả viết cấu hình e của mỗi nguyên tử sau đây:

a) Al ; b) Cu ; c)Br.

Trong số đó có trường hợp nào cấu hình e không bình thường?

V.16. Quy ước thứ tự các AO np là

x	y	z

. Hãy viết các cấu hình có thể có ở trạng thái cơ bản phân lớp 2p của oxi.

V.17. Biểu diễn cấu tạo e lớp ngoài cùng của mỗi nguyên tử sau đây khi dùng đồng thời ô lượng tử, hình dáng AO cho:

a) F ; b) Na ; c) Al.

V.18*. Cấu hình electron $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$ có thể là của vi hạt nào? Nêu ví dụ cụ thể.

V.19. Trong hai cấu hình e sau đây của clo, cấu hình nào ứng với trạng thái cơ bản? kích thích? Tại sao?

$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$ (1) ; $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4\ 3d^1$ (2).

V.20. Trạng thái cơ bản của S có cấu hình e là:

A. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^2$; B. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^4$;

C. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3\ 3d^1$; D. $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^1\ 3p^5$.

Chương VI

ĐỊNH LUẬT VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Mở đầu

Về nội dung: Chương này đề cập tới định luật và hệ thống tuần hoàn dưới ánh sáng của Thuyết cấu tạo nguyên tử theo quan niệm Cơ học lượng tử.

Về phương pháp luận: Dạy và học quy luật là một yêu cầu thường trực; đó vừa là nội dung vừa là phương pháp. Yêu cầu này được nhận thức đầy đủ và thực hiện triệt để trong chương này.

Chương trình 1 và 1' đề cần được thực hiện đầy đủ các vấn đê trên của chương.

Mục tiêu

Người học cần nắm vững các vấn đề sau đây:

* Định luật tuần hoàn.

* Nội dung của bảng, các dạng bảng hệ thống tuần hoàn.

* Các quy luật biến đổi một số tính chất theo vị trí nguyên tố trong HTTH (thực chất là theo số đơn vị điện tích hạt nhân Z).

– Tính chất hoá học ;

– Bán kính cộng hoá trị ;

– Năng lượng ion hoá (thứ nhất, I_n) ; Ái lực electron E :

– Độ âm điện.

Về phương pháp luận: Cần thấy rõ tính quy luật của các nội dung và cách học tập nghiên cứu theo quan niệm "dạy và học quy luật".

§1. ĐỊNH LUẬT TUẦN HOÀN

1.1. Nội dung

Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất của các nguyên tố hoá học đều biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của số đơn vị điện tích hạt nhân Z của các nguyên tố.

Ví dụ:

Với Z = 11: nguyên tố natri (Na), là kim loại kiềm;

Z = 19: nguyên tố kali (K), là kim loại kiềm;

Z = 37: nguyên tố rubiđi (Rb), là kim loại kiềm;

Z = 55: nguyên tố xesi (Cs), là kim loại kiềm.

...

Khi mới được phát minh (cuối thế kỉ XIX), định luật tuần hoàn được phát biểu dựa vào khối lượng nguyên tử. Nhà hoá học thiên tài người Nga là Menđêlêep đã xếp trái quy luật về khối lượng bằng cách xếp K (khối lượng nguyên tử 39,102) sau nguyên tố Ar (khối lượng nguyên tử 39,948) (xem §2 phần II).

1.2. Một số ý nghĩa chủ yếu của sự phát minh ra định luật tuần hoàn

Sự phát minh ra định luật tuần hoàn, cùng với sự phát minh ra bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học có ảnh hưởng rất lớn đối với sự phát triển của Hoá học và một số ngành lân cận với Hoá học như Vật lí học, Địa chất học, Kim loại học, ...

Dựa trên định luật tuần hoàn, các nguyên tố hoá học và các hợp chất của chúng được nghiên cứu một cách có hệ thống, từ đó các quy luật về đơn chất và hợp chất của các nguyên tố được phát hiện.

Định luật tuần hoàn có quan hệ mật thiết với lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, phân tử và là một trong các cơ sở để xây dựng và phát triển lí thuyết. Trái lại, sự phát triển của lí thuyết về cấu tạo nguyên tử giúp hiểu đúng bản chất định luật tuần hoàn, là dựa vào số đơn vị điện tích dương hạt nhân chứ không phải vào khối lượng nguyên tử.

§2. BẢNG HỆ THỐNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Có 92 nguyên tố có trong thiên nhiên, từ hiđro (Z = 1), đến uran (Z = 92) và trên mười nguyên tố nhân tạo[1]. Các nguyên tố đó được xếp trong bảng hệ thống tuần hoàn.

2.1. Các phần chủ yếu của bảng hệ thống tuần hoàn

1. Số thứ tự nguyên tố (hay ô)

Mỗi nguyên tố hoá học chiếm một ô trong bảng.

11	
Na	1 8 2
Natri	
22,9898	

HÌNH VI.1 Minh hoạ một ô gồm bốn nội dung thường có trong bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố.

Trong mỗi ô có các nội dung:

+ Số thứ tự nguyên tố cũng chính là số thứ tự của ô.

Số thứ tự của nguyên tố đúng bằng số đơn vị điện tích dương hạt nhân Z của nguyên tử nguyên tố đó.

Đây cũng chính là số e có trong nguyên tử của nguyên tố đó.

+ Kí hiệu của nguyên tố, tên của nguyên tố.

+ Khối lượng nguyên tử (trung bình) của nguyên tố.

+ Số e ở mỗi lớp trong vỏ nguyên tử của nguyên tố.

Bốn nội dung trên thường có trong một ô, được minh hoạ trên hình VI.1. Ở một số trường hợp, trong ô còn có thêm các thông tin:

– Tính chất hoá học của nguyên tố được chỉ bằng màu;

– Dạng tinh thể của đơn chất được tạo ra từ nguyên tố đó.

---

[1] Nguyên tố hoá học nhân tạo còn được gọi là nguyên tố sau uran. Hiện nay nguyên tố thứ 118 (Uus) được nêu ra trong một số tài liệu.

2. Chu kì

Chu kì là tập hợp hàng ngang các nguyên tố được xếp theo chiều tăng dần của số đơn vị điện tích hạt nhân (Z); bắt đầu là một kim loại kiềm, kết thúc là một khí trơ.

Ví dụ: Chu kì 3 gồm các nguyên tố

$_{11}Na$ $_{12}Mg$ $_{13}Al$ $_{14}Si$ $_{15}P$ $_{16}S$ $_{17}Cl$ $_{18}Ar$

kim loại kiềm khí trơ

Bảng hệ thống tuần hoàn hiện nay có 7 chu kì.

Chu kì 1 là chu kì đặc biệt, chỉ có 2 nguyên tố H^1, He^2.

Chu kì 2 và 3 được gọi là các chu kì nhỏ, mỗi chu kì có 8 nguyên tố.

Chu kì 4, 5, 6 đều là các chu kì lớn, mỗi chu kì đều có 18 nguyên tố.

Chu kì 7 gồm các nguyên tố còn lại, là chu kì đang tiếp tục xây dựng. Các chu kì trên đều đã hoàn chỉnh.

Trong một số tài liệu nước ngoài, chu kì 2 được gọi là hàng thứ nhất, chu kì 3 là hàng thứ hai. Có lẽ tên gọi đó bắt nguồn từ quan niệm coi chu kì 1 là chu kì đặc biệt.

3. Nhóm

Nhóm là tập hợp các nguyên tố theo cột dọc và có cùng hoá trị.

Ví dụ: Nhóm 2 gồm các nguyên tố như ở sơ đồ trong hình VI.2.

Các nguyên tố ở bên trái thuộc nhóm chính.

Nên tham khảo quan niệm sau đây: Trong bảng hệ thống tuần hoàn có 8 cột chính, mỗi cột là một nhóm các nguyên tố. Các nguyên tố được xếp ngăn cách giữa nhóm 2 với nhóm 3 là các nguyên tố chuyển tiếp (xem dạng bảng dài của hệ thống tuần hoàn).

$_{4}Be$	
$_{12}Mg$	
$_{20}Ca$	$_{30}Zn$
$_{38}Sr$	$_{48}Cd$
$_{56}Ba$	$_{80}Hg$

HÌNH VI.2. Sơ đồ về các nguyên tố

Bảng hệ thống tuần hoàn có 8 nhóm, được đánh số từ 1 đến 8.

Những vấn đề liên quan sau đây đề cập đến phân nhóm chính, gọi tắt là nhóm (chính).

Có thể đánh số thứ tự nhóm theo số La Mã I, II. ... Cũng có người chia bảng tuần hoàn ra 9 nhóm, từ 1 đến 8 và nhóm 0 vì cho rằng các khí trơ không tạo được hợp chất với oxi. Thực nghiệm cho thấy có hợp chất giữa khí trơ với oxi, như XeO_4.

Tuy nhiên, liên hệ giữa số thứ tự của nhóm với số oxi hoá đã nêu ở trên cũng có ngoại lệ, như Au được xếp ở nhóm 1 (theo quan niệm nhóm ta đang dùng), nhưng nó có số oxi hoá cao hơn 1 (Au^{2+}, Au^{4+}).

Bài tập áp dụng VI.1

Xét các hợp chất của mỗi nguyên tố chu kì 2, chu kì 3 với H, Cl. Từ đó hãy nêu nhận xét về hoá trị của các nguyên tố trong hai chu kì trên theo nhóm.

Trả lời:

Hợp chất với hiđro (hiđrua):

LiH BeH_2 BH_3 CH_4 NH_3 H_2O HF

NaH MgH_2 AlH_3 SiH_4 PH_3 H_2S HCl

Hợp chất với clo (clorua):

LiCl $BeCl_2$ BCl_3 CCl_4 NCl_3 OCl_2 FCl

NaCl $MgCl_2$ $AlCl_3$ $SiCl_4$ PCl_3 SCl_2 (Cl_2)

Từ kết quả bài tập áp dụng trên, ta có thể tổng kết thành bảng sau:

BẢNG VI. Hoá trị các nguyên tố nhóm (chính)

Nhóm	1	2	3	4	5	6	7	8
Một số nguyên tố	(H) Li Na	 Be Mg	 B Al	 C Si	 N P	 O S	 F Cl	(He)[1] Ne Ar
Hoá trị	1	2	3	4	3	2	1	(0)[2]

1) Có ý kiến khác về vị trí của hai nguyên tố này. Ở đây ta xét ý kiến phổ biến nhất.

2) Theo quan niệm truyền thống về khí "trơ", coi các nguyên tố nhóm này có hoá trị 0: nguyên tử của chúng đều có 8e ở lớp ngoài cùng.

Từ kết quả trên ta thấy:

Các nguyên tố trong một nhóm (chính) có cùng hoá trị.

4. Phần ngoài bảng: Gồm hai họ nguyên tố là lantan và actini.

BẢNG VI 2. Bảng hệ thống tuần hoàn Menđêlêep (dạng bảng dài)

Nguyên tố s		Nguyên tố d										Nguyên tố p						Chu kì
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	n
1 H																	2 He	1
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	5
55 Cs	56 Ba	57−71 La−Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6
87 Fr	88 Ra	89−103 Ac−Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	118 Uuo	7

57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	6
89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	7

2.2. Các dạng bảng hệ thống tuần hoàn

Dựa vào việc bố trí các nhóm nguyên tố, thông thường có hai dạng bảng: dạng ngắn và dạng dài.

Dạng bảng dài có nhiều thuận lợi hơn trong sử dụng nên phổ biến hơn. Bảng VI.2 đưa ra dạng này. Phụ lục 3 thống kê tương đối chi tiết các vấn đề liên quan đến các nguyên tố.

Vào giữa thế kỉ XIX, các nhà hoá học đã tách riêng được khoảng sáu chục nguyên tố và đã phân loại các nguyên tố theo một số căn cứ, trong đó chủ yếu theo khối lượng mol nguyên tử. Chẳng hạn, trong công trình của Lotha – Maiơ, các nguyên tố được xếp theo sự tăng dần khối lượng mol nguyên tử để tìm quy luật về sự liên hệ tính chất của các nguyên tố. Trong số các công trình như vậy, công trình của Menđêlêep là quan trọng hơn cả. Đến năm 1869 đã biết được 69 nguyên tố, Menđêlêep đã xếp chúng vào 8 cột theo liên hệ: các nguyên tố có tính chất tương tự nhau cùng trong một cột. Mặc dù cơ sở vẫn là theo khối lượng mol nguyên tử, nhưng để có sự phù hợp tính chất, Menđêlêep phải đảo vị trí một số nguyên tố (Te = 127,6 đặt trước I = 126,9...) hoặc để trống một số vị trí. Từ đó ông dự đoán về một sô nguyên tố còn thiếu mà sau này mới phát hiện ra như Ga, Si,... Kết quả đó biểu hiện thiên tài của Menđêlêep. Để ghi nhận công lao đóng góp của ông, ngày nay bảng hệ thống tuần hoàn các nguyên tố – dù có bổ sung nhiều kiến thức mới – vẫn được mang tên ông: Bảng Menđêlêep.

§3. MỘT SỐ QUY LUẬT LIÊN HỆ GIỮA TÍNH CHẤT VỚI VỊ TRÍ NGUYÊN TỐ TRONG BẢNG MENĐÊLÊEP

3.1. Tính chất hoá học

Kim loại là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng trong phản ứng hoá học nhường e hoá trị trở thành ion dương. (Nguyên tử kim loại không thu thêm e nên không thể trở thành ion âm)(1).

(1) Quan niệm như vậy về tính kim loại và tính phi kim của các nguyên tố là theo biểu hiện chính trong tính chất hoá học của nguyên tố đó.

Kí hiệu kim loại là M, ta có:



$$M^0 - ne \rightarrow M^{n+} \ ; (n = 1 \rightarrow 3) \qquad (VI.1)$$

Ví dụ:



$$Na^0 - e \rightarrow Na^+$$



$$Ca^0 - 2e \rightarrow Ca^{2+}$$

...

Nguyên tử của nguyên tố M càng dễ nhường e hoá trị (để trở thành ion dương) nguyên tố đó càng có tính kim loại mạnh.

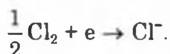
Phi kim là những nguyên tố mà nguyên tử của chúng trong phản ứng hoá học thu thêm e vào lớp ngoài cùng trở thành ion âm.

Kí hiệu phi kim là X, ta có:



$$X^0 + ne \rightarrow X^{n-} \ ; (\text{n chủ yếu bằng 1}) \qquad (VI.2)$$

Ví dụ:



$$\frac{1}{2}Cl_2 + e \rightarrow Cl^-.$$

.....

Nguyên tử của nguyên tố X càng dễ nhận e vào lớp ngoài cùng, nguyên tố đó càng có tính phi kim mạnh.

1. Trong chu kì

Theo chiều tăng dần của số đơn vị điện tích dương hạt nhân Z (tức là theo chiều từ trái sang phải của chu kì), tính kim loại giảm (tính phi kim tăng).

Bài tập áp dụng VI.2

Hãy chỉ rõ sự biến thiên tính chất hoá học của các nguyên tố trong chu kì 3, chu kì 4 để minh hoạ quy luật về sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong chu kì. Hãy so sánh mức độ biến đổi tính chất của hai chu kì đó.

Trả lời:

Xét chu kì 3:

$_{11}Na$ kim loại điển hình	$_{12}Mg$ kim loại mạnh	$_{13}Al$ kim loại hoạt động	$_{14}Si$ khi kim rất yếu	...	$_{17}Cl$ khi kim điển hình	$_{18}Ar$ khí trơ

Xét chu kì 4:

$_{19}K$ kim loại điển hình	$_{20}Ca$ kim loại mạnh	$_{21}Sc... _{30}Zn$ kim loại chuyển tiếp	$_{31}Ga$ kim loại	$_{32}Ge$ phi kim rất yếu	$_{35}Br$ phi kim điển hình	$_{36}Kr$ khí trơ

Vậy sự biến đổi tính chất hoá học các nguyên tố trong mỗi chu kì trên phù hợp với quy luật chung.

Tuy nhiên sự biến đổi đó trong chu kì 4 xảy ra chậm hơn so với trong chu kì 3. Để chuyển từ kim loại sang phi kim:

chu kì 3 chỉ qua ba nguyên tố (từ Z = 12 đến Z = 14);

chu kì 4 phải qua mười ba nguyên tô (từ Z = 20 đến Z = 32).

2. Trong nhóm chính

Theo chiều tăng của số đơn vị điện tích hạt nhân Z (tức đi từ trên xuống của nhóm), tính kim loại tăng (tính phi kim giảm).

Bài tập áp dụng VI.3

Từ sự biến đổi một tính chất của hiđroxit của các nguyên tố nhóm (chính) 2, hãy chứng minh quy luật biến thiên tính chất của các nguyên tố trong nhóm.

Trả lời:

Các hiđroxit nhóm 2 đều có công thức $M(OH)_2$.

Từ hình VI.2 ta có công thức và sự biến đổi tính chất các hiđroxit đó như sau (xem hình VI.3).

$Be(OH)_2$	axit yếu[1]	Tính	$_4Be$	Tính
$Mg(OH)_2$	kết tủa (↓)	bazơ tăng	$_{12}Mg$	kim
$Ca(OH)_2$	ít tan		$_{20}Ca$	loại
$Sr(OH)_2$	tan mạnh		$_{38}Sr$	tăng
$Ba(OH)_2$	tan mạnh		$_{56}Ba$	

HÌNH VI.3. Quy luật biến đổi tính bazơ của các $M(OH)_2$

3.2. Bán kính cộng hoá trị

Thực nghiệm cho biết:

Độ dài liên kết trong H_2 bằng 74 pm. Ta có bán kính cộng hoá trị của nguyên tử hiđro bằng 37 pm.

Tương tự như trên, khoảng cách hai hạt nhân, tức độ dài liên kết trong Cl_2 bằng 198 pm. Ta có bán kính cộng hoá trị của Cl bằng 99 pm. Từ đó ta có thể khái quát hoá như sau:

Bán kính cộng hoá trị của một nguyên tử bằng nửa độ dài khoảng cách hai hạt nhân trong phân tử hai nguyên tử của cùng nguyên tố.

BẢNG VI.3. Bán kính cộng hoá trị của một số nguyên tố (theo pm)

NHÓM	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
CHU KÌ 1	H 37							
CHU KÌ 2	Li 152	Be 111	B 88	C 77	N 70	O 66	F 64	Ne
CHU KÌ 3	Na 186	Mg 160	Al 143	Si 117	P 110	S 104	Cl 99	Ar
CHU KÌ 4	K 231	Ca 197	Ga 122	Ge 122	As 121	Se 117	Br 114	Kr 111
CHU KÌ 5	Rb 244	Sr 215	In 162	Sn 140	Sb 141	Te 135	I 133	Xe 130

[1] $Be(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$ (natri hiđroxit berilat). Thực ra nên coi $Be(OH)_2$ là hiđroxit lưỡng tính, vì ngoài phản ứng trên $Be(OH)_2$ còn tác dụng với axit (mạnh) tạo thành muối và nước.

Từ số liệu trên, ta thấy rõ quy luật liên hệ giữa bán kính cộng hoá trị với vị trí nguyên tố trong bảng Menđêlêep.

1. Trong chu kì

Theo chiều tăng dần của Z, tức đi từ trái qua phải, bán kính cộng hoá trị của nguyên tử giảm.

2. Trong nhóm (chính)

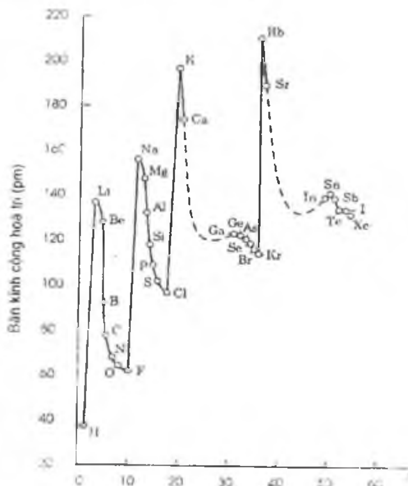
Theo chiều tăng của Z, tức đi từ trên xuống, bán kính cộng hoá trị của nguyên tử tăng.

Bài tập áp dụng VI.4

Dùng số liệu bảng VI.3, hãy dựng biểu đồ (trục tung là bán kính cộng hoá trị, pm, trục hoành là số đơn vị điện tích dương hạt nhân, Z).

Trả lời:

Có kết quả như hình VI.4. Một lần nữa, kết quả đó cho thấy các quy luật vừa xét ở trên.



HÌNH VI.4. Liên hệ giữa bán kính cộng hoá trị (theo pm) với Z

Các quy luật về năng lượng ion hoá, ái lực electron và độ âm điện sẽ được xét ở §1; §2 chương VII.

§4. MỘT SỐ VẤN ĐỀ VỀ CƠ SỞ CƠ HỌC LƯỢNG TỬ CỦA ĐỊNH LUẬT VÀ HỆ THỐNG TUẦN HOÀN

Như đã biết, định luật và hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học được phát hiện trước Cơ học lượng tử hàng chục năm. Tuy nhiên, những kết quả thu được từ Cơ học lượng tử làm sáng tỏ những vấn đề cơ bản của định luật và hệ thống tuần hoàn. Kết quả của Cơ học lượng tử được đề cập ở đây là quy luật về sự phân bố electron trong nguyên tử hay cấu tạo electron của nguyên tử. Vấn đề đặt ra là xác lập mối liên hệ giữa cấu tạo electron, chủ yếu là lớp electron ngoài cùng hay các electron lớp ngoài của nguyên tử với định luật và hệ thống tuần hoàn [1].

4.1. Cơ sở của định luật tuần hoàn

Các tính chất của nguyên tố được đề cập trong định luật tuần hoàn là bao gồm cả tính chất hoá học lẫn tính chất vật lí, cũng như một số tính chất khác có liên quan.

Sự tuần hoàn về tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất của các nguyên tố hoá học là biểu hiện bên ngoài của sự tuần hoàn trong sự điền electron vào lớp ngoài của nguyên tử.

Chẳng hạn, khi xét hai chu kì 2và 3 thì thấy quy luật của sự điền e đó như sau:

Chu kì 2: Li•$2s^1$ Be•$2s^2$ B □ $2p^1$ C □ $2p^2$ N □ $2p^3$ O □ $2p^4$ F □ $2p^5$ Ne □ $2p^6$

Chu kì 3: Na•$3s^1$ Mg•$3s^2$ Al □ $3s^1$ Si □ $3p^2$ P □ $3p^3$ S □ $3p^4$ Cl □ $3p^5$ Ar □ $3p^6$

Kí hiệu • chỉ phần lõi nguyên tử gồm hạt nhân và lớp bên trong có số e bão hoà.

Kí hiệu □ bao gồm kí hiệu ở trên và vỏ s bão hoà (2e) của lớp đang xét.

Ta thấy quy luật điền e đã xét là

$$ns^1, ns^2, ns^2\ np^1, \ldots, ns^2\ np^6 \qquad (VI.3)$$

---

[1] Ở đây chỉ xét một cách tổng quát một số liên hệ chủ yếu, có tính chất quy luật.

Quy luật đó thể hiện ở chu kì 2, sau đó được lặp lại ở chu kì 3. Đó là sự tuần hoàn trong sự điền e vào lớp ngoài cùng. Đó là cơ sở hay là nguyên nhân của sự tuần hoàn về tính chất hoá học đã được xét ở bài tập áp dụng VI.2 (mặc dù trong bài đó ta chỉ xét chu kì 3 và 4).

Từ kết quả ở trên ta thấy số electron lớp ngoài cùng trong một nguyên tử khí trơ là:

$$ns^2\ np^6 \rightarrow 8\ (e) \qquad (VI.4)$$

Các đặc điểm đề cập ở trên cũng thể hiện trong các chu kì lớn khác.

4.2. Các họ nguyên tố

Khi xét cấu tạo e của nguyên tử, ta thấy: khi xuất hiện thêm 1e sẽ có một nguyên tố mới.

Ví dụ: có 1 e (Z = 1) → nguyên tố H.

Thêm 1e: 1e + 1e = 2e (Z = 2) → nguyên tố He.

...

Quan niệm về họ nguyên tố:

Electron của nguyên tố X điền vào vỏ (hay phân lớp) nào (s, p, d, hay f) thì X được xếp vào họ nguyên tố có tên tương ứng (họ s, p, d, hay f).

Đương nhiên khi e mới được điền vào cũng có nghĩa là đề cập đến lớp hay phân lớp ngoài trong cấu hình e của nguyên tử nguyên tố đó.

Họ s:

Cấu hình ns^1 là của nguyên tố thuộc nhóm 1 ($1s^2 \rightarrow 7s^1$).

Cấu hình ns^2 là của nguyên tố thuộc nhóm 2 ($1s^2 \rightarrow 7s^2$)(1).

Các nguyên tố họ s đều là các kim loại điển hình (kim loại kiềm và kiềm thổ), vì vỏ hoá trị có ít e nên nguyên tử dễ nhường số e đó



$$M^0 - ne \rightarrow M^{n+}\ (n = 1;\ 2)$$

---

(1) Cấu hình $1s^1$ là của H. Có thể xếp vào nhóm 1 như trên.
Cấu hình ns^2 là của nguyên tố thuộc nhóm 2 nên phải xét từ $2s^2$.

Họ p:

Có cấu hình e lớp ngoài cùng là $np^1 \rightarrow np^6$.

Để lớp ngoài cùng có số e bão hoà (8e), ở các nguyên tố họ p có hai xu hướng:

– Nhường số e lớp ngoài (có ít) np^1, một số nguyên tố np^2 ứng với nhóm 3 và 4.

– Thu thêm e vào lớp ngoài cùng đã có nhiều, là np^5 (nhóm 7), np^4 (nhóm 6).

Các nguyên tố nhóm 5, một phần nhóm 4 thể hiện chủ yếu xu hướng thu thêm e hay góp chung e.

Các nguyên tố họ s, họ p tạo ra 8 nhóm (chính) của bảng Menđêlêep.

Họ d:

Cấu hình e của vỏ d trong các nguyên tố này biến đổi từ nd^1 đến nd^{10} → mỗi dãy d có 10 nguyên tố.

Trong bảng Menđêlêep có 3 dãy nguyên tố họ d:

3d (từ ${}_{21}Sc \rightarrow {}_{30}Zn$);

4d (từ ${}_{39}Y \rightarrow {}_{48}Cd$);

5d (gồm ${}_{57}La$ và từ ${}_{72}Hf$ đến ${}_{80}Hg$).

Tuy được gọi là các nguyên tố chuyển tiếp nhưng các nguyên tố đó đều thể hiện tính kim loại. Sự biến thiên tính chất kim loại đó xảy ra chậm. Một đặc điểm cần lưu ý là nhiều nguyên tố d có đồng thời một số mức oxi hoá. Ví dụ Cr (Z = 24), với cấu hình e ngoài là $3d^5\ 4s^1$ có số oxi hoá từ +1 đến +6, trong đó thường gặp là +2, +3, +6. Bán kính cộng hoá trị của các nguyên tố họ d này nhỏ hơn bán kính đó của các nguyên tố họ s, họ p (xem bảng phụ lục 3).

Họ f:

Cấu hình e của nguyên tố họ f biến đổi từ $nf^1 \rightarrow nf^{14}$

Có hai dãy nguyên tố họ f:


$4f^1 \rightarrow 4f^{14}$: họ lantan, $Ce^{58} \rightarrow Lu^{71}$


$5f^1 \rightarrow 5f^{14}$: họ actini, $Th^{90} \rightarrow Lr^{103}$

Đó là hai dãy ở phần ngoài bảng.

Sự xét sơ bộ như trên cho thấy:

Cấu tạo e của nguyên tử, chủ yếu là e hoá trị, có ý nghĩa quyết định tính chất hoá học của nguyên tố.

Việc nghiên cứu tính chất hoá học tiến hành chủ yếu theo nhóm vì các nguyên tố trong cùng nhóm có cấu tạo e tương tự nhau.

§5. ĐỘ ÂM ĐIỆN

I. Các đặc trưng năng lượng của nguyên tử

1. Năng lượng ion hoá

a) Khái niệm

Năng lượng ít nhất cần để tách một electron ra khỏi một nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản mà không truyền thêm cho electron đó động năng, được gọi là năng lượng ion hoá của nguyên tử nguyên tố đó.

Năng lượng ion hoá được kí hiệu là I.


Ví dụ : $H^0 - e \rightarrow H^+$ (VI.5)

Thay số vào biểu thức

$$E_n = -\frac{Z^2me_0^4}{2n^2h^2}\text{, thu được } E_1 = -13{,}6 \text{ eV}.$$

Theo định nghĩa trên, ta có $I_H = I = 13{,}6$ eV.

Bài tập áp dụng VI.5

Hãy biểu thị I_H theo hệ đơn vị SI.

Trả lời:

Có: 1eV = $1{,}602.10^{-19}$ J; 1mol có $6{,}022.10^{23}$ nguyên tử. Vậy:

I_H = 13,6. 1,602.10⁻19.6,022.10^{23} J.mol^{-1}

= 131,20251.10^{-4} J.mol^{-1} ≈ 1,31.10^{6}J.mol^{-1}

I_H = I = 1,31 MJ. mol^{-1}

Theo định nghĩa trên, nếu nguyên tử có nhiều e sẽ có các năng lượng ion hoá tương ứng.

Ví dụ: Li có cấu hình e là $1s^22s^1$ sẽ có năng lượng ion hoá

thứ nhất: Li – e → Li^+, I_1;

thứ hai: Li^+ – e → Li^{2+}, I_2;

thứ ba: Li^{2+} – e → Li^{+3}, I_3;

Thực tế thường chỉ dùng năng lượng ion hoá thứ nhất, I_1. Năng lượng ion hoá được xác định bằng thực nghiệm. Va chạm electron và quang phổ nguyên tử là các phương pháp thường được dùng để xác định I.

Ngoài khái niệm năng lượng ion hoá còn có khái niệm thế ion hoá. Điện thế ứng với năng lượng cần có để tách hoàn toàn một electron ra khỏi nguyên tử tự do mà không truyền thêm cho e đó động năng, được gọi là thế ion hoá. Thế ion hoá cũng được kí hiệu là I như năng lượng ion hoá.

b) Trị số và quy luật biến đổi

BẢNG VI.4. Năng lượng ion hoá thứ nhất (I_1) của 20 nguyên tố đầu tiên trong bảng Menđêlêep

Z	NGUYÊN TỐ	I_1 (MJ.mol^{-1})	Z	NGUYÊN TỐ	I_1(MJ.mol^{-1})
1	H	1,31	11	Na	0,50
2	He	2,37	12	Mg	0,74
3	Li	0,52	13	Al	0,58
4	Be	0,90	14	Si	0,79
5	B	0.80	15	P	1,01
6	C	1.09	16	S	1.00
7	N	1.40	17	Cl	1,25
8	O	1,31	18	Ar	1,52
9	F	1,68	19	K	0,42
10	Ne	2,08	20	Ca	0,59

Từ số liệu bảng trên ta thấy:

Trong một chu kì, từ trái qua phải năng lượng I_1 tăng;

Trong một nhóm, từ trên xuống năng lượng I_1 giảm.

Theo định luật Culông, lực hút tĩnh điện F giữa hai điện tích điểm trái dấu Q_1, Q_2 cách nhau một khoảng r được tính theo biểu thức:

$$F = k\frac{Q_1Q_2}{r^2} \quad \text{(VI.6a)}$$

Trong trường hợp đang xét, một cách gần đúng, coi Q_1 là điện tích hạt nhân, $Q_1 = Ze_0$; Q_2 là điện tích mỗi e, $Q_2 \approx e_0$; r là khoảng cách từ hạt nhân đến e được xét:

$$F \approx k\frac{Ze_0^2}{r^2} \quad \text{(VI.6b)}$$

Trong một chu kì, từ trái sang phải, coi gần đúng $r \approx$ const, ta có:

$$Z\nearrow \ \rightarrow \ F\nearrow \ \rightarrow I_1\nearrow \quad \text{(VI.7)}$$

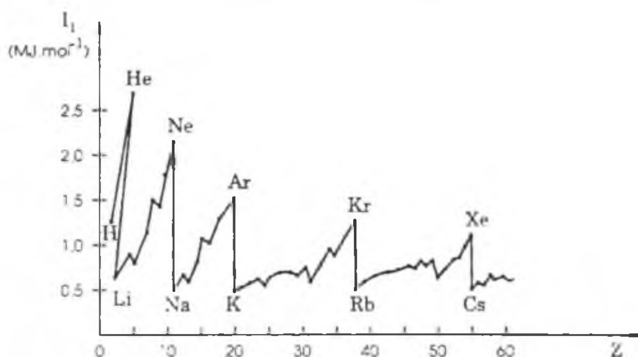
Quan hệ này thể hiện quy luật đã nêu ở trên.

Trong một nhóm, xét từ trên xuống, có đồng thời hai sự tăng của Z và r. Sự tăng Z đưa tới liên hệ (VI.7). Sự tăng r dẫn đến liên hệ:

$$r\nearrow \ \rightarrow \ F\searrow \ \rightarrow \ I_1\searrow \quad \text{(VI.8)}$$

Hai quá trình đưa tới kết quả ngược nhau, lại xảy ra đồng thời. Ảnh hưởng của sự tăng r mạnh hơn ảnh hưởng của sự tăng Z. Kết quả có quy luật như đã nêu ở trên.

Hình VI.5 cho thấy quy luật biến đổi của I_1 theo Z là:



HÌNH VI.5. Năng lượng ion hoá thứ nhất I_1 của các nguyên tố

Trong mỗi chu kì: *pic cao nhất ứng với nguyên tố khí trơ, pic thấp nhất ứng với nguyên tố kim loại kiềm.*

Bài tập áp dụng VI.6

Hãy chỉ ra và giải thích các trường hợp trái quy luật trên của số liệu trong bảng VI.4.

Trả lời:

Có các trường hợp bất thường hay trái quy luật sau đây:

Chu kì 2: Be; B (còn có N và O). Chu kì 3: Al; S.

Nguyên nhân: cấu hình e của nguyên tử được xét.

Chẳng hạn xét Be và B.

Be: $1s^2\ 2s^2 \rightarrow$ vỏ hoá trị $2s^2$ với [↓↑] ;

B: $1s^2\ 2s^2\ 2p^1 \rightarrow$ vỏ hoá trị với [↑| |], chỉ có 1e độc thân.

Vậy sự tách 1e của B tốn ít năng lượng hơn so với sự tách 1e của Be, kết quả là $I_{1Be} > I_{1B}$ mặc dù B đứng sau Be trong chu kì 2.

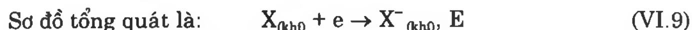
Theo quan niệm đó, ta giải thích được các ngoại lệ còn lại đã được nêu ở trên.

2. Ái lực electron

a) Khái niệm

Năng lượng kèm theo quá trình một nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản nhận một electron để trở thành ion âm được gọi là ái lực electron.

Ái lực electron được kí hiệu là E.


Sơ đồ tổng quát là: $X_{(khí)} + e \rightarrow X^{-}_{(khí)}$, E (VI.9)


Ví dụ: $F_{(khí)} + e \rightarrow F^{-}_{(khí)}$, $E = -332,83\ kJ.mol^{-1}$.

Trị số này cho thấy khi 1mol nguyên tử flo nhận 1mol electron để trở thành 1 mol anion F^- (đều ở thể khí), kèm theo *sự giải phóng* 332,82 kJ.

Quy ước về dấu được dùng ở đây phù hợp với quy ước của nhiệt động lực hoá học áp dụng cho hệ đang xét:

Năng lượng cần giải phóng có dấu – (âm).

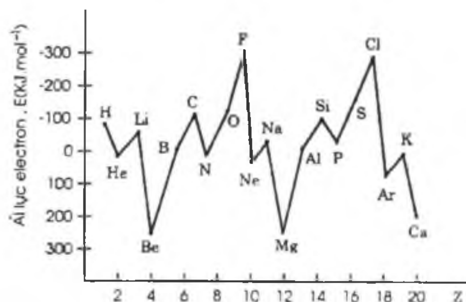
Năng lượng cần cung cấp có dấu + (dương).

b) Trị số

BẢNG VI.5. Ái lực electron (theo kJ.mol^{-1}) của 20 nguyên tố đầu trong bảng Menđêlêep

Z	NGUYÊN TỐ	I_1 (MJ.mol^{-1})	Z	NGUYÊN TỐ	I_1(MJ.mol^{-1})
1	H	–72,06	11	Na	–36,50
2	He	+9,20	12	Mg	+212,50
3	Li	–8,50	13	Al	–30,50
4	Be	+230,50	14	Si	–157,25
5	B	–19,29	15	P	–67,53
6	C	–120,59	16	S	–199,70
7	N	+9,65	17	Cl	–348,27
8	O	–141,81	18	Ar	+24,50
9	F	–332,83	19	K	–30,50
10	Ne	+29,00	20	Ca	+150,50

Kết quả đó được biểu diễn trên hình VI.6.



HÌNH VI.6. Ái lực electron của 20 nguyên tố đầu

Từ số liệu trên ta thấy: dấu đại số của E có liên quan đến cấu hình electron của nguyên tử. Các nguyên tử (của các nguyên tố) với cấu hình lớp hay phân lớp ngoài bão hoà khó thu thêm e nên có ái lực electron dương. Trái lại các nguyên tử với cấu hình lớp hay phân lớp ngoài chưa bão hoà, dễ thu thêm e nên có ái lực electron âm.

Về mặt năng lượng, tương tác đẩy giữa các cặp e cũng đóng một vai trò nhất định. Thực tế cho thấy quá trình



$$X_{(khí)} + ne \rightarrow X^{n-}_{(khí)}, \text{ với } n \geq 2$$

Không xảy ra được vì anion X^{n-} không tồn tại do nguyên nhân trên.

Năng lượng ion hoá dễ xác định được bằng thực nghiệm và trị số này có độ chính xác cao hơn so với ái lực electron.

Không chỉ nguyên tử mà phân tử cũng có hai dạng năng lượng trên: năng lượng ion hoá và ái lực electron.

5.2. Độ âm điện

1. Độ âm điện nguyên tử

a) Theo Pauling

Khái quát hoá kết quả thực nghiệm nhiệt động lực hoá học khảo sát năng lượng liên kết, năm 1932 nhà bác học người Mĩ là Pauling đưa ra định nghĩa về độ âm điện như sau:

Độ âm điện của một nguyên tử là lực của nguyên tử đó trong phân tử hút electron về phía nó.

Về sau định nghĩa đó được tác giả khác phát biểu lại: Khả năng của một nguyên tử trong một phân tử hút các electron của một liên kết cộng hoá trị về phía nguyên tử đó được gọi là độ âm điện của nó.

Cùng với định nghĩa trên. Pauling cũng đưa ra biểu thức tính độ âm điện:

$$|\chi_A - \chi_B| = 0{,}208\sqrt{\Delta} \qquad \text{(VI.10)}$$

Trong đó χ_A, χ_B là độ âm điện của nguyên tử A, B tương ứng.

$$\Delta = D(A-B) - \frac{1}{2}[D(A-A) + D(B-B)] \qquad \text{(VI.11)}$$

D là năng lượng phân li liên kết:

A – A, B – B, A – B là liên kết giữa hai nguyên tử tương ứng.

0,208 là hệ số chuyển năng lượng liên kết D biểu thị theo $kcal.mol^{-1}$ sang thang không có đơn vị (theo độ âm điện) (nếu năng lượng được tính theo $kJ.mol^{-1}$, dùng hệ số 0,102).

Theo (VI.10) ta chỉ có thể xác định được hiệu số hai trị số độ âm điện, $\Delta\chi = |\chi_A - \chi_B|$. Để xác định được trị số độ âm điện của một nguyên tử phải quy ước số độ âm điện của nguyên tử kia bằng một giá trị cho trước. Do đó *thang độ âm điện của Pauling là thang tương đối, không có đơn vị.*

Theo Pauling, nguyên tố có độ âm điện lớn nhất là flo. Ông *chọn độ âm điện của flo làm chuẩn, quy ước* $\chi_F = 4{,}0$. Từ đó tính được độ âm điện của các nguyên tố khác.

BẢNG VI.6. Độ âm điện của các nguyên tố nhóm chính

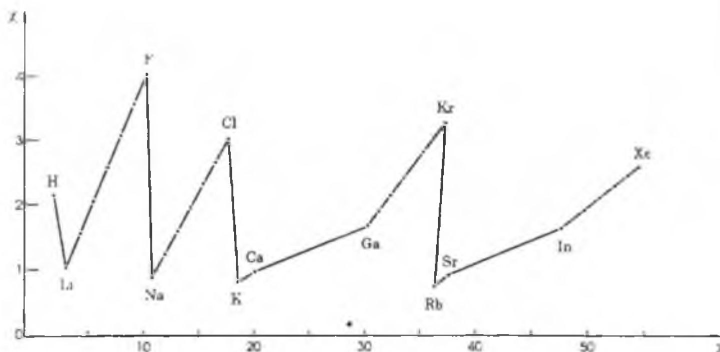
NHÓM I	NHÓM II	NHÓM III	NHÓM IV	NHÓM V	NHÓM VI	NHÓM VII	NHÓM VIII
H 2,1							He
Li 1,0	Be 1.5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4.0	Ne
Na 0,9	Mg 1.2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0,8	Ca 1,0	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr 3.1
Rb 0,8	Sr 1,0	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,0	I 2.2	Xe 2.4

Bài tập áp dụng VI.7

Hãy cho biết quy luật biến đổi của χ theo vị trí các nguyên tố trong bảng Menđêlêep.

Trả lời:

Từ số liệu bảng VI.6 ta lập được liên hệ giữa χ với Z của các nguyên tố như sau:

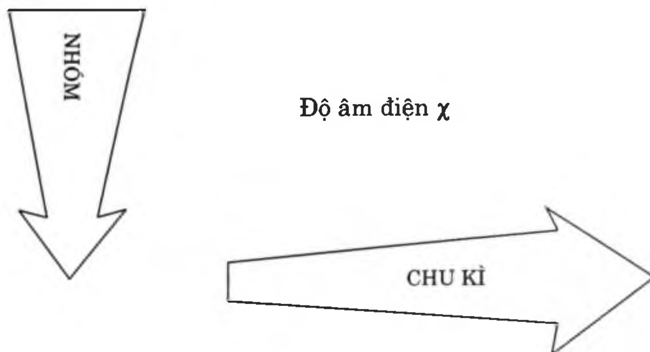


HÌNH VI.7. Độ âm điện của các nguyên tố nhóm chính

Từ kết quả đó cho thấy quy luật biến đổi của χ theo Z trong nhóm chính: từ trên xuống, Z↗ → χ↘

Trong chu kì: từ trái sang phải Z↗ → χ↗

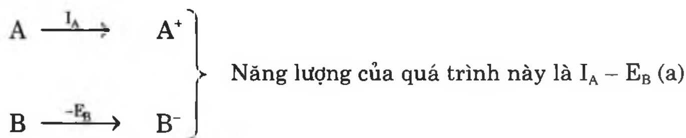
Hình VI.8 minh hoạ quy luật này.



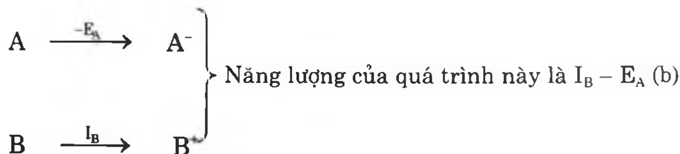
HÌNH VI.8. Quy luật biến đổi của χ theo Z trong nhóm chính và trong chu kì

b) Theo Maliken

Vào năm 1934, trên cơ sở Cơ học lượng tử xét liên kết hoá học trong phân tử hai nguyên tử dạng AB, Maliken, nhà bác học người Mĩ, đưa ra biểu thức tính độ âm điện nguyên tử. Có hai khả năng hình thành phân tử AB kèm theo sự xuất hiện năng lượng ion hoá I và ái lực electron E như sau:



Hoặc



Ở trường hợp trên, khi cho A^+ và B^- tiến lại gần nhau tới khoảng cách cân bằng R_O, liên kết hoá học được hình thành. Cũng có kết quả như vậy ở trường hợp dưới khi cho A^- tiến gần lại B^+.

Một cách gần đúng, chấp nhận hiệu ứng năng lượng kèm theo hai quá trình đó bằng nhau, nghĩa là:

$$I_A - E_B = I_B - E_A \qquad \text{(VI.12a)}$$

hoặc

$$I_A + E_A = I_B + E_B \qquad \text{(VI.12b)}$$

Từ kết quả đó, Maliken cho rằng *có thể dùng nửa tổng của năng lượng ion hoá và ái lực electron để biểu thị độ âm điện của một nguyên tố,* nghĩa là:

$$\chi_A = \frac{1}{2}(I_A + E_A) \qquad \text{(VI.13a)}$$

Khái quát hơn có thể viết:

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E) \qquad \text{(VI.13b)}$$

Trong biểu thức (VI.13), các năng lượng I, E đều có đơn vị. Do đó, *độ âm điện tính theo Maliken có đơn vị năng lượng*. Để tính độ âm điện của một nguyên tố cần biết năng lượng ion hoá và ái lực electron của chính nguyên tố đó, không phải dựa vào một quy ước nào khác. Vì vậy còn gọi *thang độ âm điện theo Maliken là thang tuyệt đối.*

Các công trình nghiên cứu tiếp theo đã chỉ ra rằng độ âm điện của mỗi nguyên tố không phải là một giá trị cố định mà phụ thuộc vào trạng thái hoá trị của nguyên tố đó khi được xét. Do đó biểu thức của Maliken được viết lại như sau:

$$\chi^v = \frac{1}{2}(I^v + E^v) \qquad \text{(VI.13c)}$$

v: chỉ trạng thái hoá trị.

BẢNG VI. 7. Độ âm điện tuyệt đối theo thang Maliken của một số nguyên tố

Z	NGUYÊN TỐ	TRẠNG THÁI HOÁ TRỊ	ĐỘ ÂM ĐIỆN χ^V		
			Theo eV	Theo $kJ.mol^{-1}$	Theo thang Pauling
1	H	s	7,17	691,69	2,20
6	C	p	5,80	559,53	1,74
		sp^3	7,98	769,83	2,47
		sp^2	8,79	847,97	2,75
		sp	10,39	1002,32	3,28
7	N	p	7,39	712,91	2,28
		sp^3	11,54	1113,64	3,67
8	O	p	9,65	930,94	3,04
		sp^3	15,25	1471,17	4,92
9	F	p	12,18	1175,00	3,90

Các khảo sát chi tiết cho thấy có *sự tương quan tốt giữa hai thang độ âm điện Pauling và Maliken.* Trong thực tế, với mục đích sử dụng thông thường, độ âm điện không có đơn vị như cách biểu thị của Pauling được áp dụng phổ biến hơn.

Ngoài hai thang độ âm điện trên, hiện nay có gần 20 thang khác về độ âm điện. Tuy các thang đó khác nhau về biểu thức tính và đơn vị nhưng đều tương quan tốt với thang Pauling.

c) Theo Hinzơ

Vào đầu những năm 1960, Hinzơ đưa ra khái niệm độ âm điện obitan: là khả năng một nguyên tử trong một phân tử hút electron về obitan đang xét của nguyên tử đó. ông đề nghị công thức tính độ âm điện của obitan thứ j là:

$$\chi_j = \frac{dE}{dn_j} \qquad \text{(VI.14)}$$

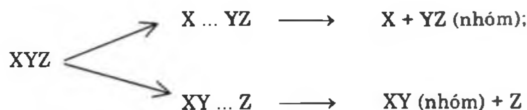
Trong đó E là năng lượng obitan thứ j, n_j là số chiếm của obitan đó.

2. Độ âm điện nhóm

a. Khái niệm về nhóm

Nhóm là phần còn lại của phân tử sau khi cắt đoạn nhiệt một liên kết của phân tử đó. Sự cắt đoạn nhiệt là sự cắt một liên kết không kèm theo sự phân bố lại electron: đây là một sự giả định.

Ví dụ: Phân tử XYZ có thể tạo ra các nhóm do sự cắt đoạn nhiệt các liên kết tương ứng sau:



b) Độ âm điện nhóm

Các nhà nghiên cứu cho rằng tương tự với nguyên tử, nhóm cũng có độ âm điện. Có một số phương pháp khác nhau để xác định độ âm điện nhóm, trong đó phương pháp của Huheey thường được dùng. Phương pháp này vừa có cơ sở lí thuyết vừa có cơ sở thực nghiệm. Theo phương pháp này:

$$\chi = a + bq \qquad (VI.15)$$

Trong đó χ là độ âm điện nhóm;

a là độ âm điện vốn có của nhóm;

b là hệ số điện tích của nhóm;

q là điện tích của nhóm.

Các đại lượng a, b được xác định từ các trị số tương ứng của các nguyên tử có mặt trong nhóm. Độ âm điện được tính theo (VI.15) có đơn vị năng lượng. Cũng có sự tương quan tốt giữa thang độ âm điện Pauling với thang tính theo (VI.15).

BẢNG VI.8 Độ âm điện của một nhóm thường dùng (biểu thị theo thang Pauling)

THỨ TỰ	NHÓM	χ	THỨ TỰ	NHÓM	χ
1	CH_3	2,27	11	OH	3,22
2	CF_3	3,42	12	OF	4,15
3	CCl_3	2,84	13	OCl	3,73
4	CBr_3	2,59	14	OBr	3,40
5	Cl_3	2,51	15	OI	3,34
6	NH_2	2,62	16	SH	2,32
7	NF_2	3,65	17	SF	3,17
8	NCl_2	3,14	18	SCl	2,84
9	NBr_2	2,85	19	SBr	2,67
10	NI_2	2,76	20	SI	2.62

3. Vai trò của độ âm điện trong hoá học

a) Là một cơ sở để xét đặc điểm của liên kết hoá học

Tiêu chuẩn thường được dùng là hiệu số độ âm điện của hai nguyên tử tham gia liên kết. Nếu

$$\Delta\chi \geq 1,77 \qquad \text{(VI.16)}$$

liên kết giữa hai nguyên tử được coi là liên kết ion. Ngoại lệ của tiêu chuẩn đó là hiđro. Cũng cần lưu ý là không có ranh giới rõ rệt giữa các loại liên kết hoá học nên tránh kết luận cực đoan.

Bài tập áp dụng VI.8

Có các nguyên tố hoá học: Al, S, Cl, Ca. Hãy cho biết tính chất liên kết trong mỗi hợp chất thông thường được tạo ra từ các nguyên tố đó.

Trả lời:

Dùng số liệu ở bảng VI.6 và tiêu chuẩn (VI.16), ta có:

$$AlCl_3: \Delta\chi = \chi_{Cl} - \chi_{Al} = 3,0 - 1,5 < 1,77.$$

Liên kết hoá học trong $AlCl_3$ mang nhiều đặc điểm của liên kết ion.

$$SCl_2: \Delta\chi = \chi_{Cl} - \chi_{S} = 3,0 - 2,5 < 1,77.$$

Liên kết hoá học trong SCl_2 là liên kết cộng hoá trị có cực, các đôi electron tạo liên kết lệch về phía Cl nhiều hơn.

$$CaCl_2: \Delta\chi = \chi_{Cl} - \chi_{Ca} = 3,0 - 1,0 > 1,77.$$

Liên kết trong $CaCl_2$ là liên kết ion.

Đề nghị xét tiếp các hợp chất còn lại.

Bài tập áp dụng VI.9

Hãy cho biết đặc điểm về độ phân cực và tính chất liên kết trong các phân tử được tạo ra giữa F với các nguyên tố chu kì 2.

Trả lời:

Ta có thể tổng kết các nội dung đó trong bảng sau:

Chất	LiF	BeF_2	BF_3	CF_4	NF_3	OF_2	F_2
$\Delta\chi$	3,0	2,5	2,0	1,5	1,0	0,5	0
Mức độ phân cực	Rất cao Li^+ F^-		Phân cực δ^+ δ^- C – F				Không phân cực
Vị trí đôi e liên kết	Tạo ra ion Li^+ F^-		Dùng chung nhưng lệch về phía nguyên tử có độ âm điện lớn hơn				Dùng chung không lệch
Dạng liên kết	Liên kết ion		Cộng hoá trị phân cực				Cộng hoá trị không phân cực

Từ kết quả trên có thể khái quát như sau:

– Liên kết hoá học giữa các nguyên tố kim loại nhóm 1, 2 với các phi kim là liên kết ion.

– Liên kết giữa hai nguyên tử phi kim khác nhau là liên kết cộng hoá trị phân cực.

– Liên kết giữa hai nguyên tử phi kim đồng nhất là liên kết cộng hoá trị không phân cực.

b) Là cơ sở để giải thích kết quả thực nghiệm, tiên đoán khả năng, vị trí xảy ra phản ứng.

Xem các giáo trình Hoá học vô cơ, hữu cơ.

TÓM TẮT CHƯƠNG VI

Định luật tuần hoàn

Tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất của các nguyên tố hoá học biến thiên tuần hoàn theo chiều tăng của số đơn vị điện tích hạt nhân Z của các nguyên tố.

Bảng HTTH

* Nội dung của bảng

– Số thứ tự của nguyên tố đúng bằng số đơn vị điện dương hạt nhân Z của nguyên tử nguyên tố đó.

Ví dụ:

Với Z = 11: nguyên tố natri (Na), là kim loại kiềm;

Z = 19: nguyên tố kali (K), là kim loại kiềm;

Z = 37: nguyên tố rubiđi (Rb), là kim loại kiềm;

Z = 55: nguyên tố xesi (Cs), là kim loại kiềm.

...

– Chu kì là tập hợp hàng ngang các nguyên tố được xếp theo chiều tăng dần của số đơn vị điện tích hạt nhân (Z); bắt đầu là một kim loại kiềm, kết thúc là một khí trơ.

Ví dụ: Chu kì 3 gồm các nguyên tố

$_{11}Na$ $_{12}Mg$ $_{13}Al$ $_{14}Si$ $_{15}P$ $_{16}S$ $_{17}Cl$ $_{18}Ar$

kim loại kiềm khí trơ

Bảng hệ thống tuần hoàn hiện nay có 7 chu kì.

– Nhóm là tập hợp các nguyên tố theo cột dọc và có cùng hoá trị.

Bảng hệ thống tuần hoàn có 8 nhóm, được đánh số từ 1 đến 8.

– Phần ngoài bảng gồm hai họ nguyên tố là lantan và actini.

* Hiện nay có một số dạng bảng HTTH, thường dùng là bảng dài.

* Một số quy luật liên hệ tính chất với vị trí nguyên tố (số đơn vị điện tích hạt nhân Z) trong bảng HTTH:

– Trong chu kì: theo chiều tăng dần của Z, tính kim loại giảm (tính phi kim tăng).

– Trong nhóm chính: theo chiều tăng của Z, tính kim loại tăng (tính phi kim giảm)

Sự tuần hoàn về tính chất các đơn chất, thành phần và tính chất các hợp chất của các nguyên tố hoá học là biểu hiện bên ngoài của sự tuần hoàn trong sự điền số electron vào lớp ngoài của nguyên tử.

– Bán kính cộng hoá trị của một nguyên tử bằng nửa độ dài khoảng cách hai hạt nhân trong phân tử hai nguyên tử của cùng nguyên tố.

Trong chu kì: theo chiều tăng dần của Z bán kính cộng hoá trị của nguyên tử giảm.

Trong nhóm chính: theo chiều tăng của Z bán kính cộng hoá trị của nguyên tử tăng.

– *Năng lượng ít nhất cần để tách một electron ra khỏi một nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản mà không truyền thêm cho electron đó động năng, được gọi là năng lượng ion hoá của nguyên tử nguyên tố đó.*

Năng lượng ion hoá được kí hiệu là I.

Trong một chu kì, từ trái qua phải năng lượng I_1 tăng;

Trong một nhóm, từ trên xuống năng lượng I_1 giảm.

Năng lượng kèm theo quá trình một nguyên tử tự do ở trạng thái cơ bản nhận một electron để trở thành ion âm được gọi là ái lực electron.

Ái lực electron được kí hiệu là E.

Độ âm điện của một nguyên tử là lực của nguyên tử đó trong phân tử hút electron về phía nó.

Trong chu kì: Z tăng → χ tăng.

Trong nhóm chính: Z tăng → χ giảm.

Tiêu chuẩn thường được dùng là hiệu số độ âm điện của hai nguyên tử tham gia liên kết. Nếu

$$\Delta\chi \geq 1,77 \qquad \text{(VI.16)}^*$$

liên kết giữa hai nguyên tử được coi là liên kết ion. Ngoại lệ của tiêu chuẩn đó là hiđro. Cũng cần lưu ý là không có ranh giới rõ rệt giữa các loại liên kết hoá học.

---

* Hiện nay dùng tiêu chuẩn $\Delta\chi \geq 2,1$, không có hạn chế với hiđro.

BÀI TẬP

VI.1. Hãy cho biết nội dung và cơ sở Cơ học lượng tử của định luật tuần hoàn các nguyên tố hoá học.

VI.2. Hãy cho biết cụ thể từng nội dung của bảng Menđêleep.

VI.3. Hoá trị của các nguyên tố trong nhóm (chính), trong chu kì có đặc điểm nào? Hãy trình bày cụ thể và minh hoạ.

VI.4. Hãy mô tả một số nét chủ yếu của dạng dài bảng Menđêleep.

VI.5. Hãy cho biết nội dung, ví dụ minh hoạ, cơ sở của quy luật biến thiên tính chất nguyên tố trong chu kì, trong nhóm.

VI.6*. Hai nguyên tố hoá học X và Y ở điều kiện thường đều là chất rắn. Số mol X có trong 8,4 gam nhiều hơn 0,15 mol so với số mol Y có trong 6,4 g. Biết khối lượng mol của X nhỏ hơn khối lượng mol của Y là 8,0 g.

1. Hãy cho biết kí hiệu hoá học của X, Y.
2. Tìm số mol mỗi nguyên tố đã xét ở trên.
3. Trộn hai lượng chất trên rồi nung tới nhiệt độ thích hợp, không có oxi, tính lượng chất mới tạo thành sau sự nung đó.

VI.7. Bán kính cộng hoá trị là gì? Hãy cho biết quy luật liên hệ giữa trị số này với vị trí nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn.

VI.8. Số lớp e ngoài cùng trong nguyên tử khí trơ bằng bao nhiêu? Tại sao?

VI.9. Thế nào là nguyên tố họ s, p, d, f? Cấu hình e có thể có của các nguyên tố mỗi họ trên?

VI.10. Electron hoá trị là: A) e ngoài cùng; B) e gần hạt nhân nhất; C) e ở lớp hay phân lớp ngoài chưa bão hoà; D) e ở vỏ s.

VI.11. Thế nào là năng lượng ion hoá? Hãy so sánh các trị số năng lượng ion hoá có thể có của nguyên tố Bo và giải thích thứ tự các trị số đó.

VI.12. Hãy tìm hệ số chuyển đơn vị năng lượng eV thành $kJ.mol^{-1}$.

VI.13. Trường hợp có sự phù hợp giữa thế ion hoá thứ nhất (theo $MJ.mol^{-1}$) là:

	Be	C	N	O
A	0,90	1,40	1,09	1,31
B	1,40	1,31	1,09	0,90
C	1,09	0,90	1,31	1,40
D	0,90	1,09	1,40	1,31

VI.14. Hãy cho biết nội dung và giải thích quy luật biến đổi năng lượng ion hoá thứ nhất I_1 của các nguyên tố theo trị số điện tích hạt nhân Z.

VI.15. Hãy giải thích các ngoại lệ về trị số I_1 của O, Al, S trong bảng VI.4.

VI.16. Ái lực electron là gì? Trường hợp nào trị số ái lực e có dấu +, dấu – ?

VI.17*. Ở điều kiện nào ta có thể viết



$$\left.\begin{array}{l} Na^0 - e \rightarrow Na^+ \\ Cl^0 + e \rightarrow Cl^- \end{array}\right\} \quad Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$$

VI.18. Theo Pauling, độ âm điện là gì?

VI.19. Có thể tính độ âm điện χ của một nguyên tử theo những cách nào? Các kết quả đó có phù hợp với nhau không?

VI.20. Hãy nêu và giải thích quy luật biến đổi trị số độ âm điện χ theo Z của các nguyên tố.

VI.21. Tại sao nói độ âm điện tính theo Pauling là giá trị tương đối, tính theo Maliken là giá trị tuyệt đối?

VI.22*. Độ âm điện của N, O, F, Cl, Mg tương ứng bằng 3,0; 3,5; 4,0; 3,0; 1,2. Dãy có thứ tự đúng về sự tăng độ phân cực liên kết trong phân tử là:

A) $MgCl_2$, O_2, NF_3, MgO; B) NCl_3, FCl, Mg_2N_3, MgF_2.

C) Cl_2, MgF_2, NO, NCl_3; D) MgO, FCl, F_2O, $MgCl_2$.

VI.23*. Nhận xét ý kiến sau: Trong các hợp chất C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2 nguyên tố C chỉ có duy nhất một trị số độ âm điện.

VI.24. Theo Mulliken, độ âm điện tuyệt đối của nguyên tử được biểu thị theo đơn vị năng lượng là eV. Trong các trường hợp sau, trường hợp có sự phù hợp đúng giữa thứ tự kí hiệu nguyên tố với thứ tự về trị số độ âm điện là:

	C	N	O	F
A	7.39	12.18	5.80	9.65
B	9.65	5.80	7.39	12.18
C	5.80	7.39	9.65	12.18
D	12.18	9.65	7.39	5.80

VI.25. Liên kết nào là ion, cộng hoá trị phân cực, cộng hoá trị không phân cực trong số liên kết giữa các cặp nguyên tử sau đây:

LiH, LiF, CH, NH, OH, NN, RbBr, SiH, CaO?

Liên kết nào có độ phân cực lớn nhất?

Chương VII

ĐẠI CƯƠNG VỀ HOÁ HỌC HẠT NHÂN

Mở đầu

Hoá học hạt nhân là một lĩnh vực khoa học vừa có cơ sở lí thuyết sâu sắc, vừa có ứng dụng thực tế ngày càng rộng rãi cả trong khoa học, công nghệ lẫn đời sống.

Có thể tạm phân chia mạch kiến thức của chương này thành hai phần: định tính và định lượng (tất nhiên không có ranh giới rõ rệt giữa hai phần này). Các nội dung ở mỗi phần đều có mức độ từ đơn giản đến phức tạp. Tùy nhu cầu sử dụng kiến thức để khảo sát các mức độ đó. Chương trình 1 thực hiện đầy đủ các nội dung, chương trình 1' chỉ thực hiện ở mức độ đơn giản.

Mục tiêu

Về nội dung:

Phần định tính: Các phản ứng hạt nhân

Phóng xạ tự nhiên. Các quy luật.

Phản ứng nhiệt hạt nhân.

Phóng xạ nhân tạo.

Phần định lượng:

Bài toán năng lượng hạt nhân.

Động học của phản ứng phóng xạ tự nhiên.

Độ phóng xạ.

Về phương pháp luận:

Liên hệ phản ứng hạt nhân với phản ứng hoá học thông thường.

§1. MỘT SỐ VẤN ĐỀ VỀ CẤU TẠO HẠT NHÂN

1.1. Thuyết proton – nơtron

Thực nghiệm xác nhận giả thuyết do các nhà khoa học Haixenbec, Ivanenko, ... đưa ra:

Hạt nhân gồm proton và nơtron.

Kí hiệu số hạt proton có trong một hạt nhân là P, số hạt nơtron là N[1], tổng số A của hai loại hạt đó là:

$$A = N + P \quad \text{(VII.1)}$$

Ví dụ: Một hạt nhân nguyên tử oxi có 8 proton, 8 nơtron.

Một hạt nhân nguyên tử vàng có 79 proton, 118 nơtron.

Hạt proton và nơtron được gọi tên chung là *nucleon*.

Vậy ta có một loại nguyên tử oxi mà hạt nhân có 16 nucleon, hay một hạt nhân của một loại nguyên tử vàng có 197 nucleon.

1.2. Đồng vị

Các đồng vị là các nguyên tử của cùng 1 nguyên tố mà hạt nhân có cùng số proton, khác số nơtron.

Ví dụ: Nguyên tử hiđro có hạt nhân với 1 proton, không có nơtron (A = 1),

đơteri có hạt nhân với 1 proton, 1 nơtron (A = 2),

triti có hạt nhân với 1 proton, 2 nơtron (A = 3).

Vậy hiđro, đơteri, triti là các đồng vị của nguyên tố hiđro: trong đó hai đồng vị đầu bền hơn đồng vị thứ ba.

Có nguyên tố chỉ có một đồng vị bền như Be, F, P; hai đồng vị bền như hiđro; bảy đồng vị bền như thuỷ ngân; hoặc 10 đồng vị bền như thiếc; ... Hiện nay có khoảng 1080 đồng vị, bao gồm các đồng vị có sẵn trong tự nhiên hoặc đồng vị nhân tạo.

Ngoài khái niệm đồng vị, trong hoá học hạt nhân còn có một số khái niệm khác:

---

[1] Tránh nhầm N là nitơ, P là photpho!

+ Đồng trung: là các hạt nhân khác nhau số proton, tức khác Z, có cùng số nơtron N.

Ví dụ: $_{20}Ca^{40}$ và $_{19}K^{39}$ là hai đồng trung.

+ Đồng lượng: hai hạt nhân khác nhau cả trị số Z và N nhưng lại cùng trị số A.

Ví dụ: $_{20}Ca^{40}$ và $_{18}Ar^{40}$ là hai đồng lượng.

+ Đồng gương: hai hạt nhân có liên hệ $Z_1 = N_2$; $Z_2 = N_1$.

Trong đó Z_1, Z_2 là số đơn vị điện tích hạt nhân của hạt nhân 1, 2.

N_1, N_2 là số hạt nơtron trong hạt nhân 1,2.

Ví dụ: $_{20}Ca^{39}$ và $_{19}K^{39}$ là hai hạt nhân đồng gương.

1.3. Điện tích, khối lượng và quy ước kí hiệu hạt nhân

Theo bảng I.2 về điện tích thì 1 hạt proton mang một điện tích dương bằng $1,6021.10^{-19}$C; quy ước bằng 1,0; nơtron là hạt không mang điện. Do đó số đơn vị điện tích dương (+) của một hạt nhân được kí hiệu là Z:

$$Z = P \qquad \text{(VII.2)}$$

Cũng theo bảng I.2 khối lượng (nghỉ) tuyệt đối của

1 hạt proton bằng $1,6720.10^{-27}$ kg;

1 hạt nơtron bằng $1,6750.10^{-27}$ kg. Theo quy ước quốc tế, mỗi trị số đó đều được coi bằng đơn vị (là 1), vậy khối lượng (tương đối) của một hạt nhân được xác định cũng theo (VII.1).

Ví dụ: Khối lượng (tương đối) của hạt nhân oxi đã nêu ở trên bằng 16; vàng bằng 197; ...

Nguyên tố hoá học X có số đơn vị điện tích dương hạt nhân bằng Z, khối lượng A được kí hiệu:

$$_{Z}X^{A} \text{ hoặc } {}^{A}_{Z}X \qquad \text{(VII.3)}$$

Ví dụ: hiđro $_1H^1$ (hay ${}^1_1H$); đơteri $_1D^2$ (hay ${}^2_1D$);...

Trong một số trường hợp, nếu chỉ quan tâm đến khối lượng A của hạt nhân thì viết

$$X^A \text{ hay } {}^{A}X$$

Ví dụ: hai đồng vị của cacbon là C^{12} (^{12}C) và C^{13} (^{13}C).

Electron có khối lượng nghỉ rất bé so với khối lượng nghỉ của proton hay nơtron, chẳng hạn

$$M_p \approx 1836{,}12\ m_e \qquad (VII.4)$$

Do đó, một cách gần đúng, ***khối lượng của một hạt nhân nguyên tử được coi là khối lượng của chính nguyên tử đó.***

Thực nghiệm hoá học cho biết, trong thiên nhiên các nguyên tố hoá học tồn tại đồng thời một số đồng vị. Do đó, khối lượng nguyên tử (của một nguyên tố) thực tế là khối lượng của một hỗn hợp với tỉ lệ khác nhau của các đồng vị. Vì vậy khối lượng đó bao giờ cũng là một số không nguyên.

Bài tập áp dụng VII.1

Biết rằng C tồn tại trong thiên nhiên chủ yếu dưới hai dạng đồng vị bền là C^{12} và C^{13}. Khối lượng nguyên tử C theo bảng VI.2 bằng 12,01. Hãy xác định tỉ lệ mỗi đồng vị trên.

Trả lời: Kí hiệu tỉ lệ C^{12} là x, ta có:

$$12x + 13(1{,}0 - x) = 12{,}01 \rightarrow x = 0{,}99$$

Vậy trong thiên nhiên, tính một cách gần đúng, C^{12} chiếm 99%; C^{13} có 1%.

1.4. Số khối của nguyên tử

Số khối A của một nguyên tử (của một nguyên tố) bằng tổng số hạt proton và nơtron trong hạt nhân nguyên tử đó.

Ví dụ: Na có số khối bằng 23; Al có số khối bằng 27, ...

Số khối là một trị nguyên. Từ liên hệ giữa đồng vị với khối lượng tự nhiên của nguyên tố, ta có thể xác định số khối là số nguyên gần nhất với khối lượng nguyên tử của nguyên tố.

Ví dụ: Từ bảng VI.2 ta có Fe = 55,85 → số khối của Fe bằng 56; Ca = 40.48 → số khối của Ca bằng 40; ...

1.5. Bán kính hạt nhân

Có một số phương pháp xác định bán kính hạt nhân R. Kết quả được thừa nhận là:

$$R = (0{,}7 + A^{1/3}).\ 1{,}2\ .\ 10^{-13}\ \text{cm}\ (A > 1) \qquad \text{(VII.5)}$$

Trong đó A là số khối của nguyên tử.

Một cách gần đúng, bán kính hạt nhân được xem vào cỡ $R \sim 10^{-13}$ cm. Chẳng hạn proton có $R \approx 1{,}23\ .\ 10^{-13}$ cm; hạt nhân uran có $R \approx 7{,}5.\ 10^{-13}$ cm ; ...

Từ mô hình đơn giản coi hạt nhân như một khối hình cầu sẽ tính được thể tích hạt nhân, nên tính được khối lượng riêng hạt nhân là vào khoảng $\rho \approx 10^{14}$ g/cm^3.

1.6. Độ hụt khối. Năng lượng liên kết hạt nhân

Kí hiệu khối lượng 1 proton là m_p, 1 nơtron là m_n.

Một hạt nhân có Z hạt proton, N hạt nơtron. Vậy theo lí thuyết ta tính được khối lượng của hạt nhân đó bằng:

$$Zm_p + Nm_n \qquad \text{(VII.6)}$$

Đây là khối lượng các nucleon trong hạt nhân.

Phép đo chính xác bằng thực nghiệm cho biết khối lượng của hạt nhân đó, kí hiệu là:

$${}_{Z}m_{h.n}^{A}$$

So sánh hai khối lượng hạt nhân trên, trong bất cứ trường hợp nào cũng có kết quả.

$$Zm_p + Nm_n > {}_{Z}m_{h.n}^{A} \qquad \text{(VII.7)}$$

Vậy khối lượng đo được của một hạt nhân luôn luôn nhỏ hơn tổng khối lượng các nucleon của chính hạt nhân đó.

Hiệu số của hai khối lượng trên được gọi là *độ hụt khối Δm* (Nếu gọi đầy đủ phải là độ hụt khối lượng). Vậy:

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n - {}_{Z}m_{h.n}^{A} \qquad \text{(VII.8)}$$

Câu hỏi được đặt ra là: do đâu mà có sự hụt khối của hạt nhân? Sự khảo cứu khoa học cho biết nguyên nhân gây ra sự hụt khối là do một phần khối lượng các nucleon ban đầu truyền ra môi trường bên ngoài hạt nhân dưới một dạng rất quan trọng là năng lượng.

Vậy sự hình thành một hạt nhân mới từ các nucleon là một quá trình giải phóng năng lượng.

Theo định luật Anhxtanh $E = mc^2$ (VII.9)

Do đó $\Delta E = c^2 \Delta m$ (VII.10)

ΔE là năng lượng được giải phóng trong sự hình thành *một hạt nhân* kèm theo độ hụt khối Δm. Ngược lại, khi phá vỡ hạt nhân đó (tất nhiên trong cùng điều kiện như khi hình thành hạt nhân) ta phải tiêu tốn năng lượng chính bằng ΔE.

Vậy ΔE đặc trưng cho sự ổn định (bền vững) của hạt nhân, ΔE được gọi là năng lượng liên kết hạt nhân.

Một hạt nhân có ΔE lớn – tức Δm lớn – hạt nhân đó sẽ bền vững.

Bài tập áp dụng VII.2

Thực nghiệm xác định được $_{26}m^{54}_{h.n} = 53,956$; $_{92}U^{238} = 238.125$. Hãy tính năng lượng liên kết hạt nhân của $_{26}Fe^{54}$; $_{92}U^{238}$.

Trả lời:

Với $_{26}Fe^{54}$ có 26 proton; 28 nơtron.

Vậy $\Delta m = (26 \,.\, 1,00728 + 28.\, 1,00866) - 53,956$

$\Delta m = 0,47576.$

$$\Delta E = c^2 \Delta m = (3,0 \,.\, 10^8 \text{ m. s}^{-1})^2.\ 0,47576.\ \left(\frac{1g}{6,023.10^{23}}\right)\left(\frac{1kg}{1000g}\right)$$

$\Delta E \approx 7,110.\ 10^{-11}J.$

Với $_{92}U^{238}$ có 92 proton, 146 nơtron.

Vậy $\Delta m = (92 \,.\, 1.00728 + 146.\, 1,00866) - 238,15$

$\Delta m = 1,78412.$

$$\Delta E = c^2 \Delta m = (3,0 \,.\, 10^8 \text{ m. s}^{-1})^2.\ 1,78412.\ (\frac{1g}{6,023.10^{23}})(\frac{1kg}{1000g})^{(1)}$$

$$\Delta E \approx 2,666.\ 10^{-11} J.$$

Các trị năng lượng vừa tính là ứng với một hạt nhân. Nếu so với năng lượng của phản ứng hoá học thông thường, năng lượng liên kết hạt nhân lớn hơn hàng triệu lần!

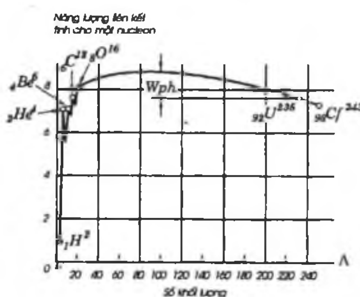
Với hạt nhân có A nucleon, năng lượng liên kết hạt nhân ứng với 1 nucleon sẽ là:

$$\delta E = \frac{\Delta E}{A} \qquad \text{(VII.11)}$$

δE được gọi là năng lượng liên kết hạt nhân riêng (hay năng lượng liên kết hạt nhân ứng với 1 nucleon).

Khảo sát mối quan hệ giữa δE với A thu được những kết luận về quy luật của sự bền vững hạt nhân.

Hình VII.1 biểu diễn mối quan hệ δE (trục tung) với A (trục hoành).



HÌNH VII.1. Đường biểu diễn quan hệ giữa δE với A

Quan sát đường biểu diễn đó ta thấy điểm xuất phát có δE = 0 ứng với A = 1, đó là proton $_1p^1$.

Trị số δE tăng theo A xuất hiện các cực đại (pic) tại A = 4; 8; 12; 16; 20; 56. Tại A = 56 pic nhọn nhất; sau đó giảm dần tới các nguyên tử nặng. Từ quan sát đó kết luận được rút ra là:

---

(1) Do bài tính về đơn vị nên có thừa số $(\frac{1g}{6,023.10^{23}})(\frac{1kg}{1000g})$

Các nguyên tử có số khối A = 20 → 200, δE cao, nghĩa là các hạt nhân của các nguyên tử này bền vững hơn so với các hạt nhân nhẹ hay nặng hơn.

Vậy có hai xu hướng được chú ý:

– Tổng hợp các hạt nhân nhẹ thành các hạt nhân trung bình;

– Phân rã các hạt nhân nặng thành các hạt nhân trung bình.

1.7. Một số liên hệ giữa các nucleon

+) Đặc biệt bền là các hạt nhân có Z = N = 2; 8; 20. Đó là các hạt nhân "kì diệu hai lần".

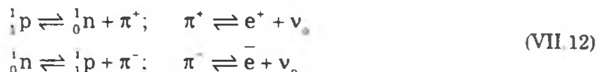
Có độ bền cao là các hạt nhân với Z = 28; 50; 82; hay N = 50; 82; 126. Đó là các hạt nhân "kì diệu một lần".

+) Hầu hết các hạt nhân có A chẵn đều có Z chẵn (trừ $_1D^2$; $_3Li^6$; $_5B^{10}$; $_7N^{16}$).

+) Số hạt nhân có Z chẵn nhiều hơn số hạt nhân có Z lẻ.

1.8. Sơ lược về lực liên kết trong hạt nhân

Thuyết được thừa nhận rộng rãi nhất là của Yukawa (1935). Theo thuyết này, lực hút giữa các nucleon được tạo ra do một quá trình liên tục hình thành và phân huỷ mesonpi cộng (π^+) và mesonpi trừ (π^-). Các mesonpi này biến đổi tạo pozitron hay negatron và nơtrino (ν_0). Các mesonpi có khối lượng vào khoảng 270 m_0. Đó là thuyết mesonpi. Sơ đồ các liên hệ đó như sau:



$$
\begin{aligned}
&{}^1_1p \rightleftharpoons {}^1_0n + \pi^+; \qquad \pi^+ \rightleftharpoons e^+ + \nu_0 \\
&{}^1_0n \rightleftharpoons {}^1_1p + \pi^-; \qquad \pi^- \rightleftharpoons \bar{e} + \nu_0
\end{aligned}
\qquad \text{(VII.12)}
$$

Trong đó e^+: pozitron; ē: negatron hay electron.

1.9. Các mẫu hạt nhân

Để giải thích các tính chất của hạt nhân, các nhà khoa học cố gắng xây dựng các mô hình hay các mẫu hạt nhân.

1. Mẫu giọt

Mô hình này cho rằng hạt nhân có hình dạng tương tự giọt chất lỏng.

Sự tương tự đó dựa vào cơ sở: các lực hạt nhân có tác dụng ở tầm ngắn và có tính chất bão hoà: mỗi nucleon chỉ tương tác với một số hạt gần nó nhất.

Thành công của thuyết này là giải thích được các đặc điểm của phản ứng hạt nhân; sự kém bền của các hạt nhân do sức căng mặt ngoài nhỏ.

Thuyết này chưa giải thích được tính bền đặc biệt của một số hạt nhân như:



$$_{2}He^{4};\ _{8}O^{16};\ _{20}Ca^{40};\ _{50}Sn^{118};\ _{82}Pb^{206}.$$

2. Mẫu vỏ

Mô hình này quan niệm rằng trong hạt nhân các nucleon chuyển động độc lập theo các obitan riêng: tập hợp một số xác định các nucleon lập thành một lớp vỏ (kín). Các hạt nhân có lớp vỏ kín sẽ ổn định nhất.

Thành công của mô hình này là giải thích được tính bền của các hạt nhân trên đây khi cho rằng các hạt nhân do có vỏ tương tự vỏ bão hoà e như ở các khí trơ.

§2. SƠ LƯỢC VỀ SỰ PHÓNG XẠ HẠT NHÂN

2.1. Tính phóng xạ tự nhiên

Tính phóng xạ tự nhiên là khả năng của các chất chứa các nguyên tố xác định, không cần tác động bên ngoài, tự phát ra bức xạ không nhìn thấy với thành phần phức tạp.

Hiện tượng này được nhà bác học Pháp là Henri Beckơren phát hiện ra vào 1896. Bà Mari Quyri tiến hành nghiên cứu có hệ thống cơ sở của sự phóng xạ.

2.2. Thành phần của tia phóng xạ

Bức xạ do các tia phóng xạ phát ra có thành phần phức tạp. Các kết quả nghiên cứu khẳng định bức xạ đó gồm:

– Các hạt tích điện dương (+) gọi là hạt α hay tia α. Thực chất hạt α là hạt nhân $_{2}He^{4}$. Chùm hạt α hơi bị lệch trong từ trường.

– Các hạt tích điện âm (–) gọi là hạt β hay tia β. Thực chất đó là chùm các e nên chùm hạt β bị lệch nhiều (mạnh) trong từ trường.

– Các hạt trung hoà, gọi là hạt γ hay tia γ. Thực chất đó là dòng các photon hay các lượng tử, cùng bản chất với ánh sáng. Năng lượng các photon được xác định từ phương trình quen thuộc

$$\varepsilon = h\nu \rightarrow \nu = \varepsilon/h \qquad \text{(VII.13)}$$

Các tia α, *β*, *γ* khác nhau về khả năng xuyên và gây ion hoá. Cụ thể:

– Tia có năng suất xuyên cực đại là *γ*, cực tiểu là *α*.

– Tia có khả năng gây ion hoá cực đại là *α*, cực tiểu là *γ*.

Một điểm quan trọng cần lưu ý là *sự phóng xạ là một quá trình nội hạt nhân*. Điều này có nghĩa là quá trình phóng xạ không phụ thuộc dạng chất (nguyên chất hay hỗn hợp, loại hợp chất), không phụ thuộc vào trạng thái của chất, nhiệt độ, áp suất, từ trường, điện trường, ... Chỉ có thể tác động vào quá trình phóng xạ tự nhiên bằng cách *làm thay đổi trạng thái hạt nhân* như bắn hạt nơtron vào hạt nhân.

Nguyên tố phóng xạ ở dạng hợp chất phát ra bức xạ chứa các tia α, β, γ; dạng đơn chất phát ra tia α, hoặc *β*, có thể kèm theo tia *γ*. Rất hiếm trường hợp chỉ phát ra tia *γ*.

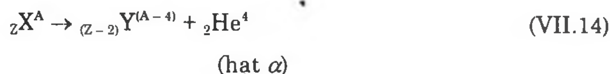
2.3. Định luật chuyển dời

Người ta quy ước gọi nguyên tố phóng xạ đầu tiên là nguyên tố mẹ. Sản phẩm phóng xạ của *nguyên tố mẹ* là một nguyên tố mới có thể có hay không có tính phóng xạ; nếu có tính phóng xạ thì được gọi là *nguyên tố con*.

Sự biến đổi các nguyên tố trong quá trình phóng xạ tuân theo một định luật, thường được gọi là *định luật chuyển dời*.

Quá trình phóng xạ phát ra tia α tạo thành nguyên tố mới dịch hai ô về bên trái nguyên tố mẹ trong bảng Menđêleep.

Quá trình đó được biểu diễn như sau:



$$_{Z}X^{A} \rightarrow {}_{(Z-2)}Y^{(A-4)} + {}_{2}He^{4} \qquad \text{(VII.14)}$$

(hạt *α*)

Sơ đồ trên cho thấy nguyên tố mới Y có số đơn vị điện tích hạt nhân kém 2 đơn vị so với điện tích hạt nhân của nguyên tố mẹ X; về khối lượng Y kém X 4 đơn vị.

Quá trình phóng xạ phát ra tia β tạo ra nguyên tố mới dịch một ô về bên phải nguyên tố mẹ, có cùng số khối như nguyên tố mẹ.

Sơ đồ biểu diễn quá trình đó là



$$_{Z}X^{A} \rightarrow {}_{(Z+1)}Y^{A} + e \qquad \text{(VII.15)}$$

(hạt β)

Từ sơ đồ đó ta thấy rằng nguyên tố mẹ bị mất 1e (từ hạt nhân chứ không phải từ vỏ nguyên tử!) nên nguyên tố mới có số đơn vị điện tích dương hạt nhân tăng thêm 1 đơn vị. Kết quả có sự chuyển dời vị trí của nguyên tố tạo thành về bên phải so với X. Số khối của Y không bị thay đổi so với X, vẫn là A.

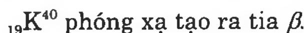
Trong sự phân rã hạt nhân kèm theo sự phát ra tia γ không có sự biến đổi nguyên tố mẹ về mặt hoá học nhưng có sự thay đổi trạng thái năng lượng của hạt nhân.

Bài tập áp dụng VII.3

Hãy viết phương trình hoá học biểu diễn các quá trình phân rã hạt nhân sau đây theo định luật chuyển dời.



$_{88}Ra^{226}$ phóng xạ tạo ra tia α.



$_{19}K^{40}$ phóng xạ tạo ra tia β.

Trả lời:



$$_{88}Ra^{226} \rightarrow {}_{86}Rn^{222} + {}_{2}He^{4} \qquad \text{(VII.16)}$$

(hạt α)



và $$_{19}K^{40} \rightarrow {}_{20}Ca^{40} + e \qquad \text{(VII.17)}$$

(hạt β)

Các nội dung của định luật chuyển dời mà ta vừa xét thực chất là sự thể hiện của *định luật bảo toàn số khối và bảo toàn điện tích*, hay tổng quát hơn là từ định luật bảo toàn vật chất.

2.4. Các họ phóng xạ

Trong sự phân rã phóng xạ, có một thực tế là kết quả phân rã phóng xạ nguyên tố mẹ được nguyên tố con; đến lượt nó, nguyên tố con lại phân rã phóng xạ tạo ra một nguyên tố tiếp theo cũng có tính phóng xạ; ... Như vậy ta có *một dãy các nguyên tố phóng xạ kế tiếp nhau*. Người ta

nói: *có một họ phóng xạ*. Trong một họ phóng xạ, nguyên tố mẹ còn được gọi là ***nguyên tố gốc của họ phóng xạ***.

Cho đến nay đã biết có ba họ phóng xạ tự nhiên và một họ phóng xạ nhân tạo.

Họ uran: $_{92}U^{238}$ là nguyên tố mẹ hay gốc của họ. Số khối của họ này có liên hệ

$$A = 4n + 2 \text{ với } 51 \leq n \leq 59 \text{ và nguyên} \qquad (VII.18)$$

Trong họ này có $_{88}Ra^{226}$, $_{86}Rn^{222}$ (xem(VII.16)), $_{84}Po^{208}$. Họ này được kết thúc bằng đồng vị bền $_{82}Pb^{206}$.

Họ thori: Nguyên tố mẹ của họ này là $_{90}Th^{232}$. Số khối của các nguyên tố trong họ này liên hệ theo biểu thức:

$$A = 4n \text{ với } 52 \leq n \leq 58 \text{ ; nguyên} \qquad (VII.19)$$

Nguyên tố cuối cùng của họ này là đồng vị bền $_{82}Pb^{208}$.

Họ actini hay actini – uran: Nguyên tố gốc của họ là $_{92}U^{235}$. Số khối của các nguyên tố trong họ thoả mãn liên hệ:

$$A = 4n + 3 \text{ với } 51 \leq n \leq 59 \text{ và nguyên} \qquad (VII.20)$$

Kết thúc họ này cũng bằng một nguyên tố bền $_{82}Pb^{207}$.

Ba họ trên là các họ phóng xạ tự nhiên.

Họ neptun: Họ này thu được bằng phương pháp nhân tạo. Họ này được gọi tên theo nguyên tố $_{90}Np^{241}$. Trong dãy phóng xạ của họ này thấy có $_{92}U^{233}$. Kết thúc họ này là đồng vị bền $_{83}Bi^{209}$.

Ngoài các họ trên, còn có một số nguyên tố phóng xạ riêng lẻ như $_{19}K^{40}$ (xem (VI.19b)); $_{37}Rb^{87}$; $_{62}Sm^{125}$ (samari); $_{71}Lu^{176}$ (lutexi); $_{75}Re^{278}$ (reni); ...

Hình VII.2 cho biết sự biến đổi phóng xạ từng họ trên. Trục tung cho biết số nơtron N, trục hoành cho biết số đơn vị điện tích dương hạt nhân Z.

Số liệu ghi trên mỗi đoạn biến đổi cho biết chu kì hay thời gian bán huỷ (xem phần 5) của nguyên tố đứng trước (trên). Kí hiệu viết tắt về thời gian là n: năm; ng: ngày; ph: phút; s: giây (second).

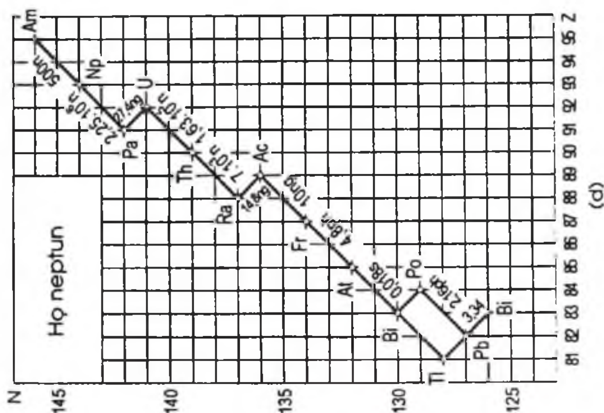
Từ hình VII.2 ta có thể biểu diễn chi tiết hơn trong liên hệ giữa các nguyên tố của dãy (họ) phóng xạ. Hình VII.3 biểu diễn họ uran tương ứng với hình VII.2(a).

Họ uran

Họ thori

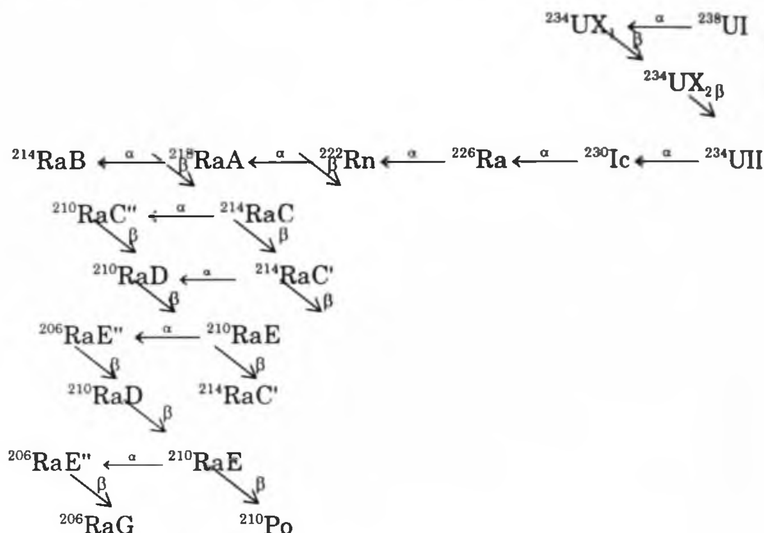
Họ actini

(a) (b) (c)



HÌNH VII.2. Sự biến đổi của các họ phóng xạ

81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U



HÌNH VII.3. Một số chi tiết của sự biến đổi phóng xạ họ uran

Bài tập áp dụng VII.4

Từ hình VII.3 cho biết:

1) Quá trình biến đổi $_{92}U^{238} \rightarrow {}_{86}Rn^{222}$ (VII.21)

đã bức xạ ra bao nhiêu hạt α, β ? Tính cụ thể.

2) Đồng vị bền của $_{82}$Pb có thể được chỉ bằng kí hiệu nào? Đồng vị nào bền nhất?

Từ $_{92}U^{238}$ biến đổi thành đồng vị nhẹ nhất trong các đồng vị của $_{82}$Pb đã bức xạ ra bao nhiêu hạt α, β? Tính cụ thể.

Trả lời:

1) Theo sơ đồ rút ra từ hình VII.3, quá trình biến đổi (VII.21) đã bức xạ ra 4 hạt α và 2 hạt β.

Cụ thể: số khối đã biến đổi bằng 238 – 222 = 16.

Số khối này ứng với tổng số khối của *4 hạt* α.

Do đó số đơn vị điện tích dương phải kèm theo là 4 . 2 = 8.

Thực tế đã có: 92 – 86 = 6.

Vậy còn thiếu: 8 – 6 = 2. Để tạo ra được 2 đơn vị điện tích dương này, quá trình đó phải kèm theo sự bức xạ 2 đơn vị điện tích âm (–), nghĩa là phải bức xạ 2 *hạt* β.

2) Theo sơ đồ trong hình VII.3 ta có các đồng vị của chì là ${}_{82}RaB^{214} \equiv {}_{82}Pb^{214}$; ${}_{82}RaD^{210} \equiv {}_{82}Pb^{210}$; ${}_{82}RaG^{206} \equiv {}_{82}Pb^{206}$. Bền nhất là đồng vị ${}_{82}Pb^{206}$ vì nó không bị biến đổi phóng xạ tiếp theo.

Quá trình biến đổi ${}_{92}U^{238} \rightarrow {}_{82}Pb^{206}$ (VII.22)

đã bức xạ ra 8α, 6β.

2.5. Định luật về sự phân rã phóng xạ

Thực nghiệm xác nhận rằng các quá trình biến đổi phóng xạ, chẳng hạn biểu diễn như (VII.21), (VII.22) đều tuân theo *định luật của phản ứng một chiều bậc nhất về mặt động hoá học*. Sơ đồ của một phản ứng một chiều bậc nhất:



$$A \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad \text{(VII.23)}$$

Trong đó A là chất đầu hay chất tham gia phản ứng [1].

Phương trình động học của phản ứng đó là:

$$v = -\frac{dx}{dt} = k(a - x) \qquad \text{(VII.24)}$$

Trong đó: v là tốc độ của phản ứng;

[1] Phần Hoá học đại cương về lí thuyết của các quá trình hoá học (tập II) sẽ xét kĩ hơn động học của phản ứng này.

$\frac{dx}{dt}$ là đạo hàm bậc nhất của nồng độ chất A theo thời gian phản ứng t;

a là nồng độ chất A lúc bắt đầu phản ứng (t = 0);

x là nồng độ chất A bị mất đi sau thời gian phản ứng t;

(a – x) là nồng độ chất A có tại thời điểm đang xét;

k là hằng số tốc độ của phản ứng.

Thực hiện các biến đổi toán học, cuối cùng ta thu được phương trình:

$$k = \frac{1}{t}\ln\frac{a}{a - x} \qquad \text{(VII.25a)}$$

Viết nó dưới dạng hàm mũ:

$$(a - x) = a.e^{-kt} \qquad \text{(VII.25b)}$$

Áp dụng các phương trình đó cho quá trình phân rã phóng xạ, ta thay các kí hiệu thích hợp như sau:

$$k = \lambda = \frac{1}{t}\ln\frac{N_0}{N} \qquad \text{(VII.26a)}$$

$$N = N_0e^{-kt} = N_0e^{-\lambda t} \qquad \text{(VII.26b)}$$

Trong đó: k hay λ là hằng số tốc độ phân rã phóng xạ;

N_0 là số hạt nhân phóng xạ gốc có ở thời điểm đầu (t = 0);

N là số hạt nhân đó có tại thời điểm được xét;

Một đại lượng quan trọng đối với sự phân rã phóng xạ là chu kì bán huỷ[(2)].

Thời gian để lượng ban đầu (a hay N_0) của chất phản ứng mất đi một nửa (a/2 hay $N_0/2$) được gọi là chu kì bán huỷ.

Kí hiệu: $t_{1/2}$ hay τ (đọc là thau).

Thay N = $N_0/2$ vào (VI.27a), đổi ln sang lg, ta có

$$k = \frac{1}{t_{1/2}}\ln2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \qquad \text{(VII.27)}$$

[(2)] Đại lượng này còn có tên gọi là thời gian bán huỷ. Đối với sự phóng xạ, nó được gọi là chu kì bán rã hay thời gian bán rã.

Bài tập áp dụng VII.5

Đồng vị phóng xạ $_{53}I^{131}$ được dùng trong nghiên cứu y học và chữa bệnh bướu cổ. Một mẫu thử ban đầu có 1,00 mg đồng vị đó. Sau 13,3 ngày lượng iot đó còn lại 0,32 mg.

Tìm chu kì bán huỷ của $_{53}I^{131}$.

Trả lời:

Theo (VII.26a), ta có $k = \dfrac{1}{t}\ln\dfrac{(_{53}I^{131})\text{đầu}}{(_{53}I^{131})\text{cuối}}$

Thay số:

$$k = \frac{1}{13,3}\ln\frac{1,00}{0,32}$$

Vậy $t_{1/2} = \dfrac{0,693}{k} = \dfrac{0,693.13,3}{\ln\dfrac{1,00}{0,32}} = \dfrac{0,693.13,3}{1,14} = 8,08$

$_{53}I^{131}$ có chu kì bán huỷ $t_{1/2} = 8,08$ ngày.

Quy luật động học của sự phân rã phóng xạ được ứng dụng nhiều trong khoa học và đời sống. Ta xét một ứng dụng quan trọng: *Xác định niên đại dựa vào hoá học phóng xạ*. Áp dụng này dựa vào họ phóng xạ uran. Như vừa xét trong bài tập áp dụng VII.4, sản phẩm bền của sự phân rã phóng xạ $_{92}U^{238}$ là $_{82}Pb^{206}$. Tại thời gian điểm khảo sát, bằng một phương pháp nào đó – chẳng hạn phương pháp khối phổ – ta xác định được lượng U^{238} và Pb^{206} trong một mẫu nghiên cứu. Từ các số liệu đó tìm được thời gian cần để tạo ra lượng Pb^{206} này từ U^{238}. Kết quả cho biết niên đại của mẫu khảo sát.

Bài tập áp dụng VII.6

Một mẫu đá chứa 17,4 μg U^{238} và 1,45 μg Pb^{206}. Biết rằng chu kì bán huỷ của U^{238} là 4,51. 10^9 năm.

Mẫu đá tồn tại được bao nhiêu năm rồi?

Trả lời: Từ liên hệ cơ bản $\dfrac{A(\text{uran})}{A(\text{chì})} = \dfrac{m(\text{uran})}{m(\text{chì})}$

Ta có

$$m(\text{uran}) = m(\text{chì}).\ \frac{A(\text{uran})}{A(\text{chì})} = 1{,}45.\frac{238}{206}$$

$$m\ (\text{uran}) \approx 1{,}68\ (\mu g) \rightarrow m(\text{uran})_{\text{đầu}} = 19{,}0\ (\mu g)$$

Từ (VII.27) ta có

$$k = \frac{0{,}693}{t_{1/2}} = \frac{0{,}693}{4{,}51.10^{9}} \qquad \text{(a)}$$

Mặt khác

$$k = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{N_0}{N} = \frac{2{,}303}{t}\lg\frac{19{,}08}{17{,}40} \qquad \text{(b)}$$

Kết hợp (a) với (b) tính được

$$t \approx 6{,}58\ .\ 10^{8}\ \text{năm}.$$

Tiếp theo ta xét việc xác định niên đại trong khảo cổ học dựa vào đồng vị phóng xạ cacbon 14. Đồng vị này bị phân rã theo phương trình.



$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta \qquad \text{(VII.28)}$$

Chu kì bán huỷ của C^{14} bằng 5730 năm. Trong thiên nhiên C^{14} được hình thành theo phương trình phản ứng:



$${}_{7}N^{14} + {}_{0}n^{1} \rightarrow {}_{6}C^{14} + {}_{1}H^{1} \qquad \text{(VII.29)}$$

Vì C^{14} được hình thành ở thượng tầng khí quyển theo một tốc độ hằng định và lại bị phân huỷ theo một tốc độ hằng định khác nên trong khí quyển có một lượng nhỏ $^{14}CO_2$ cũng hằng định. Thực vật dùng một lượng $^{14}CO_2$ trong quang hợp. Do đó cũng có một lượng nhỏ nhưng hằng định ^{14}C trong cơ thể động, thực vật sống. Khi động hay thực vật chết đi, lượng ^{14}C này thoát dần ra ngoài nên lượng ^{14}C có trong cơ thể chết giảm đều đặn theo thời gian trôi qua. Vậy từ lượng ^{14}C còn lại trong xác chết ta có thể tính được khoảng thời gian kể từ lúc sinh vật này chết, tức là xác định được khoảng thời gian hình thành di vật khảo sát. Người ta đã xác định được *trong khí quyển, trong mỗi cơ thể động thực vật đang sống, cứ 1 giây trong 1g cacbon có 15,3 phân huỷ của ^{14}C. Chu kì bán huỷ của ^{14}C là 5730 năm. Số phân huỷ ^{14}C tại thời điểm t là R tỉ lệ với số hạt nhân ^{14}C có tại thời điểm đó (là N).*

Vậy:

$$t = \frac{1}{k}\ln\frac{N_0}{N} = \frac{t_{1/2}}{0,693}\ln\frac{N_0}{N} = \frac{t_{1/2}}{0,693}\ln\frac{R_0}{R} \qquad \text{(VII.30)}$$

Trong đó R_0 = 15,3 phân huỷ ^{14}C trong một giây với 1,0g cacbon.[1] Biến đổi thích hợp, ta có phương trình xác định thời gian t để cổ vật hay hoá thạch (chứa ^{14}C) là:

$$t = \frac{5730}{0,693}\ln\frac{15,3}{R} \rightarrow t = 19,04581.\ \lg\frac{15,3}{R}\ (\text{năm}) \qquad \text{(VII.31)}$$

Bài tập áp dụng VII.7

Một mẩu than lấy được từ hang động của người Pôlinexian cổ đại tại Ha oai có tốc độ phân huỷ ^{14}C là 13,6 (tính với 1,0 g cacbon trong một giây). Hãy cho biết niên đại của mẩu than đó.

Trả lời: Từ (VI.31) ta tính được:

$$t \approx 19,04581.\lg\frac{15,3}{13,6} \approx 974\ (\text{năm})$$

Có thể nói người Pôlinexian cổ đến Ha Oai vào khoảng năm 1010 (sau Công nguyên).

2.6. Độ phóng xạ

Các sản phẩm của sự phân rã hạt nhân bay ra với vận tốc lớn. Trên đường đi, nếu gặp vật chắn, sản phẩm đó sẽ gây ra biến đổi. Tác động của bức xạ càng lớn nếu số phân rã xảy ra trong một đơn vị thời gian càng lớn.

Độ phóng xạ A của một mẫu phóng xạ bằng số phân rã trong một đơn vị thời gian

$$A = \left|\frac{dN}{dt}\right| \qquad \text{(VII.32)}$$

dN là số phân rã xảy ra sau thời gian dt.

Thực chất A là tốc độ phân rã của mẫu phóng xạ đang xét.

[1] Số liệu này có thể ghi với đơn vị 15,3 phân hủy. $g^{-1}.s^{-1}$.

Độ phóng xạ A được đo bằng curi. 1 curi là số phân rã do 1 gam radi tạo ra.

Vì trong 1 g radi có 3,7 . 10^{10} phân rã trong 1 giây.

Vậy *1 curi ứng với 3,7 . 10^{10} phân rã trong 1 giây.*

Các đơn vị khác: 1mc (mili curi) = 10^{-3} curi.

1 μc (macro curi) = 10^{-6} curi.

(Còn có đơn vị Rơzơfo).

2.7. Phóng xạ nhân tạo

Phóng xạ nhân tạo được hiểu là hiện tượng dùng một loại hạt làm đạn bắn vào hạt nhân làm bia tạo ra hạt nhân mới cùng với tia phóng xạ. Hiện tượng này được các nhà bác học Pháp là Iren và Frederic Jôliô Quyri phát hiện ra lần đầu tiên vào năm 1934.

Dùng hạt α làm đạn bắn vào các bia, tạo ra hiện tượng phóng xạ nhân tạo như sau:



$${}_5B^{10} + {}_2He^4 \rightarrow [{}_7N^{14}] \rightarrow {}_7N^{13} + {}_0n^1$$



$${}_{13}Al^{27} + {}_2He^4 \rightarrow [{}_{15}P^{31}] \rightarrow {}_{15}P^{30} + {}_0n^1$$



$${}_{12}Mg^{24} + {}_2He^4 \rightarrow [{}_{14}Si^{28}] \rightarrow {}_{14}Si^{27} + {}_1n^1.$$

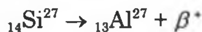
Đó là các quá trình sơ cấp. Tiếp đến là các qúa trình thứ cấp:



$${}_7N^{13} \rightarrow {}_6C^{13} + \beta^+$$



$${}_{15}P^{30} \rightarrow {}_{14}Si^{30} + \beta^+$$



$${}_{14}Si^{27} \rightarrow {}_{13}Al^{27} + \beta^+$$

β^+ hay ${}_{+1}e^0$ là pozitron, phản hạt của electron.

Hiện tượng phóng xạ nhân tạo ngày càng có nhiều ứng dụng trong công nghệ và đời sống.

Chẳng hạn:



$${}_{27}Co^{59} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{27}Co^{60}$$



$${}_{27}Co^{60} \rightarrow {}_{28}Ni^{60} + \beta; \ h\nu = 1,25 \text{ MeV}$$

(MeV = 10^6 eV; đọc là mega – electron Von)

Bức xạ γ có năng lượng cao đó được dùng để chữa bệnh ung thư (thường nói: chiếu xạ coban), chụp ảnh; ...

Như vậy trong hiện tượng phóng xạ nhân tạo thường bao gồm quá trình sơ cấp và thứ cấp. Quá trình sơ cấp tạo ra nguyên tố mới kém bền, nó trở thành nguyên tố "mẹ" để tạo ra hiện tượng thứ cấp.

Như vậy, muốn tạo ra phản ứng hạt nhân cần bắn phá (oanh tạc) hạt nhân bằng đạn là hạt α, hoặc nơtron, hoặc proton,... Muốn đi vào được hạt nhân làm bia, đạn cần có một tốc độ đủ lớn, đặc biệt khi đạn là hạt tích điện dương như proton, hạt α. Để hạt có vận tốc cần thiết, người ta cho chúng đi qua các máy gia tốc. Hiện nay trên thế giới có một số ít trung tâm nghiên cứu hạt nhân có máy gia tốc đủ mạnh như Đupna (Nga thuộc Liên xô (cũ)), ; Becơlây (Mĩ); Cộng đồng châu Âu;...

§3. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHẢN ỨNG HẠT NHÂN

3.1. Khái niệm

Tương tác giữa hạt nhân nguyên tử với các hạt tạo ra nguyên tố mới được gọi là phản ứng hạt nhân.

Phản ứng hạt nhân đầu tiên do Rơzơfo phát hiện vào năm 1919. Hiện nay có gần 1000 phản ứng hạt nhân đã được biết.

Một phản ứng hạt nhân được biểu diễn đầy đủ như sau:

Bia + Đạn → [Hạt nhân trung gian] → Sản phẩm (VII.33)

Ví dụ:

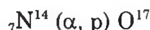


$${}_7N^{14} + {}_2He^4 \rightarrow [{}_9F^{18}] \rightarrow {}_8O^{17} + {}_1H^1 \quad (VII.34)$$

Thực tế quy ước viết tắt một dãy kí hiệu từ trái sang phải:

Bia (đạn, hạt tạo thành) nguyên tố mới (VII.35)

Ví dụ: Phản ứng (VII.34) được viết tắt theo (VII.35) là



$${}_7N^{14}\ (\alpha,\ p)\ O^{17}$$

Có thể viết gọn hơn nữa, gồm *đạn và hạt tạo thành*.

3.2. Một số ví dụ

Dưới đây, khi đề cập phản ứng chỉ nhắc đến đạn

a) Các phản ứng gây ra bởi hạt α: có thể gặp các phản ứng

+ (α, p): Ví dụ (VII.34).

+ (α, n): Ví dụ



$${}_4Be^9 + {}_2He^4 \rightarrow [{}_6C^{12}] + {}_0n^1$$

b) Các phản ứng gây ra bởi proton. Thường đề cập các phản ứng:

+ (p, α): Ví dụ



$${}_3Li^6 + {}_1H^1 \rightarrow [{}_4Be^7] \rightarrow {}_2He^4 + {}_2He^3$$

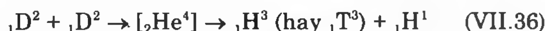
+ (p, n): Ví dụ



$${}_8O^{18} + {}_1H^1 \rightarrow [{}_9F^{19}] \rightarrow {}_9F^{18} + {}_0n^1$$

c, Các phản ứng gây ra bởi đơtron (${}_1D^2$) thường gặp:

+ (d, p): Ví dụ



$${}_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow [{}_2He^4] \rightarrow {}_1H^3 \text{ (hay } {}_1T^3) + {}_1H^1 \qquad \text{(VII.36)}$$

+ (d, n): Ví dụ



$${}_1D^2 + {}_1D^2 \rightarrow [{}_2He^4] \rightarrow {}_2He^3 + {}_0n^1 \qquad \text{(VII.37)}$$

+ (d, α): Ví dụ



$${}_3Li^6 + {}_1D^2 \rightarrow [{}_4Be^8] \rightarrow 2\,{}_2He^4$$

...

(VII.36) và (VII.37) là hai phản ứng cơ sở cho các công trình thực nghiệm về phản ứng nhiệt hạch.

Cũng như bất cứ phản ứng hoá học nào khác, phản ứng hạt nhân tuân theo các định luật bảo toàn điện tích, số khối, năng lượng, ... hay tổng quát là định luật bảo toàn vật chất.

§4. SỰ PHÂN HẠCH HẠT NHÂN

4.1. Khái niệm

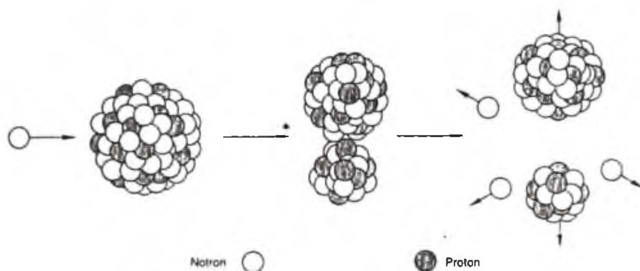
Hiện tượng khi bắn vào một hạt nào đó, chẳng hạn hạt α, hạt nhân làm bia bị "vỡ ra" thành các mảnh, đó là sự phân hạch hạt nhân (1).

Tất cả các phản ứng hạt nhân vừa xét đều là sự phân hạch hạt nhân.

4.2. Phản ứng phân hạch dây chuyền

Ngoài trường hợp đã kể trên, phản ứng phân hạch hạt nhân còn xảy ra theo kiểu phản ứng dây chuyền.

Có thể mô tả sơ lược một sự phân hạch hạt nhân theo kiểu dây chuyền như sau: cho nơtron chậm tác dụng với hạt nhân $_{92}U^{235}$. Do sự đoạt nơtron nên xuất hiện đồng vị $_{92}U^{236}$. Đồng vị này kém bền, bị "vỡ" ra hai phần khác nhau về số khối và giải phóng ra 2 hay 3 nơtron. Những đồng vị đó lại kém bền vì có số nơtron vượt quá nhiều so với số proton, chúng phát ra tia β. Quá trình đó tiếp diễn cho tới lúc được đồng vị bền. Cần lưu ý từ một nơtron ban đầu, càng về sau số nơtron càng nhiều, sự phân hạch xảy ra với đồng thời nhiều hạt nhân hơn. Có thể minh hoạ dây chuyền trong phân hạch hạt nhân $_{92}U^{235}$ bằng sơ đồ sau:



HÌNH VII.4. Phản ứng phân chia hạt nhân $_{92}U^{235}$

---

(1) Năm 1938 Quyri và Savit phát hiện ra hiện tượng này qua thực nghiệm. Năm 1939. Ôtto Han và Straxơman Frit cũng quan sát thấy hiện tượng phân hạch hạt nhân.

Để phản ứng phân hạch hạt nhân có thể xảy ra theo kiểu dây chuyền, nguyên liệu hạt nhân phải được tinh chế, phải có khối lượng tới hạn. Với $_{92}U^{235}$ khối lượng tới hạn vào cỡ 900 → 1000 g.[1]

Có hai tình huống xảy ra phản ứng phân hạch dây chuyền hạt nhân:

– Không điều khiển được. Được gọi là phản ứng kiểu thác. Tình huống này xảy ra khi bom nguyên tử hay bom A nổ.

– Điều khiển được hay phản ứng có thể dừng. Đây là tình huống các phản ứng xảy ra trong lò phản ứng hay trên tàu phá băng nguyên tử, nhà máy điện nguyên tử, ...

Các nguyên tố gốc của các họ phóng xạ (xem §2 mục 2.4 ở trên) đều có thể cho phản ứng dây chuyền.

§5. PHẢN ỨNG NHIỆT HẠCH

Có một loại phản ứng ngược với các phản ứng phân hạch đã xét. Đó là các phản ứng tổng hợp hạt nhân.

Các hạt nhân trước khi tham gia phản ứng này phải được nung nóng tới nhiệt độ rất cao. Do đó người ta gọi các phản ứng này là các phản ứng nhiệt hạch.

Để các hạt nhân tiến lại gần nhau, thắng được lực đẩy culông cho phản ứng xảy ra, cần nhiệt độ tới khoảng 10^8 K. Tuy nhiên, có hiệu ứng đường hầm nên nhiệt độ có thể thấp hơn một ít so với nhiệt độ đó.

Các phản ứng nhiệt hạch sau đây trường được đề cập:



$_1H^1 + {}_1T^3 \rightarrow {}_2He^4$; $\Delta H = -19{,}8$ MeV



$_1D^2 + {}_1T^3 \rightarrow {}_2He^4 + {}_0n^1$; $\Delta H = -17{,}6$ MeV



$_3Li^6 + {}_1D^2 \rightarrow 2\,{}_2He^4$; $\Delta H = -22{,}0$ MeV

---

[1] Khi lượng $_{92}U^{235}$ này phân hạch dây chuyền, có một lượng khổng lồ năng lượng, khoảng 8.4. 10^{13} J được giải phóng. Sức công phá của năng lượng đó tương đương với sức công phá của 20000 tấn TNT.

Cần lưu ý các năng lượng kèm theo mỗi phản ứng ghi ở trên chỉ ứng với một hạt nhân.

Trên thực tế cho tới nay các phản ứng nhiệt hạch xảy ra tự phát trong vũ trụ. Người ta cho rằng đó là nguồn năng lượng Mặt Trời cũng như một số thiên thể khác.

§6. SƠ LƯỢC VỀ MỘT SỐ HẠT CƠ BẢN

1. Photon

Kí hiệu γ, hạt trung hoà:

Khối lượng $m = \frac{h\nu}{c^2} = \frac{h}{\lambda c}$;

Năng lượng $\varepsilon = h\nu$

$c \approx 3.0 \cdot 10^8$ m/s (tốc độ ánh sáng trong chân không).

Cần lưu ý khái niệm hạt photon là khái quát, mỗi photon có một năng lượng ε xác định.

Một số hạt sau đây được đề cập thành cặp: hạt và phản hạt.

2. a) Electron e còn được kí hiệu là β hay β^-.

b) Phản hạt của e là pozitron, e^+ hay β^+.

3. a) Proton, p.

b) Phản hạt của proton được kí hiệu là $\bar{p}$, điện tích – 1.

4. a) Nơtron n, là hạt trung hoà.

b) Phản hạt của nơtron được kí hiệu là $\tilde{n}$. Nó chỉ khác nơtron ở chiều của momen từ.

5. a) Nơtrino, kí hiệu ν, là hạt trung hoà, khối lượng xấp xỉ bằng 0.

b) Phản hạt của nơtrino kí hiệu là $\bar{\nu}$. Nó chỉ khác nơtrino ở sự định hướng của spin.

Năng lượng hạt nhân là một trong những nguồn năng lượng có sức mạnh rất to lớn. Cùng với nhân loại tiến bộ, nhân dân Việt Nam luôn luôn phấn đấu vì một thế giới hoà bình không có vũ khí hạt nhân và sử dụng một cách có hiệu quả năng lượng hạt nhân vì Con Người.

TÓM TẮT CHƯƠNG VII

Hạt nhân gồm proton và nơtron.

Các đồng vị là các nguyên tử của cùng một nguyên tố mà hạt nhân có cùng số proton, khác số nơtron.

Số khối A của một nguyên tử (của một nguyên tố) bằng tổng số hạt proton và nơtron trong hạt nhân nguyên tử đó.

Số đơn vị điện tích hạt nhân (là Z) bằng số hạt proton trong hạt nhân đó.

Kí hiệu ${}_ZX^A$ hay ${}^A_ZX$ (VII.3)

chỉ hạt nhân nguyên tử X có số khối A, số đơn vị điện tích Z. Nếu chỉ quan tâm đến số khối A thì viết:

X^A hay ${}^AX$ (ví dụ C^{12} hay ${}^{12}C$)

Tính phóng xạ tự nhiên là khả năng của các chất chứa các nguyên tố xác định, không cần tác động bên ngoài, tự phát ra bức xạ không nhìn thấy với thành phần phức tạp.

Thành phần tia phóng xạ tự nhiên có:

+ Hạt anpha, α, là hạt nhân ${}_2He^4$;

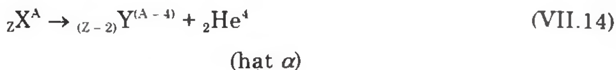
+ Hạt beta, β, là electron ${}_{-1}e^0$;

+ Hạt gamma, γ, là photon cả điện tích và khối lượng đều bằng không.

Trong sự phóng xạ tự nhiên xảy ra một bước hay trực tiếp, chỉ bức xạ ra hoặc α (bức xạ α) hoặc β (bức xạ β) cùng với γ.

– Định luật chuyển dời

Quá trình phóng xạ phát ra tia α tạo thành nguyên tố mới dịch hai ô về bên trái nguyên tố mẹ trong bảng Menđêleep.



$${}_ZX^A \rightarrow {}_{(Z-2)}Y^{(A-4)} + {}_2He^4 \qquad \text{(VII.14)}$$

(hạt α)

Quá trình phóng xạ phát ra tia β tạo ra nguyên tố mới dịch một ô về bên phải nguyên tố mẹ, có cùng số khối như nguyên tố mẹ.



$${}_{Z}X^{A} \rightarrow {}_{(Z+1)}Y^{A} + \underset{(\text{hạt } \beta)}{e} \qquad \text{(VII.15)}$$

Trong sự phân rã hạt nhân kèm theo sự phát ra tia γ không có sự biến đổi nguyên tố mẹ về mặt hoá học nhưng có sự thay đổi trạng thái năng lượng của hạt nhân.

Chi phối các phản ứng phóng xạ tự nhiên còn có định luật bảo toàn vật chất, cụ thể là bảo toàn số khối và bảo toàn điện tích.

Cho đến nay đã biết có ba họ phóng xạ tự nhiên và một họ phóng xạ nhân tạo.

Họ uran: ${}_{92}U^{238}$ là nguyên tố mẹ hay gốc của họ. Số khối của họ này có liên hệ

$A = 4n + 2$ với $51 \le n \le 59$ và nguyên (VII.18)

Trong họ này có ${}_{88}Ra^{226}$, ${}_{88}Rn^{222}$ (xem(VII.16)), ${}_{84}Po^{208}$. Họ này được kết thúc bằng đồng vị bền ${}_{82}Pb^{206}$.

Họ thori: Nguyên tố mẹ của họ này là ${}_{90}Th^{232}$. Số khối của các nguyên tố trong họ này liên hệ theo biểu thức:

$A = 4n$ với $52 \le n \le 58$; nguyên (VII.19)

Nguyên tố cuối cùng của họ này là đồng vị bền ${}_{82}Pb^{208}$.

Họ actini hay actini – uran: Nguyên tố gốc của họ là ${}_{92}U^{235}$. Số khối của các nguyên tố trong họ thoả mãn liên hệ:

$A = 4n + 3$ với $51 \le n \le 59$ và nguyên (VII.20)

Kết thúc họ này cũng bằng một nguyên tố bền ${}_{82}Pb^{207}$.

Ba họ trên là các họ phóng xạ tự nhiên.

Họ neptun: Họ này thu được bằng phương pháp nhân tạo, được gọi tên theo nguyên tố ${}_{90}Np^{241}$. Trong dãy phóng xạ của họ này thấy có ${}_{92}U^{233}$. Kết thúc họ này là đồng vị bền ${}_{83}Bi^{209}$.

Ngoài các họ trên, còn có một số nguyên tố phóng xạ riêng lẻ như ${}_{19}K^{40}$ (xem (VI.19b)); ${}_{37}Rb^{87}$; ${}_{62}Sm^{125}$; ${}_{71}Lu^{176}$; ${}_{75}Re^{278}$; ...

Phản ứng từ các hạt nhân nhẹ tạo ra một hạt nhân mới nặng hơn là phản ứng nhiệt hạt nhân.

Các hạt nhân trước khi tham gia phản ứng này phải được nung nóng tới nhiệt độ rất cao. Do đó người ta gọi các phản ứng này là các phản ứng nhiệt hạch.

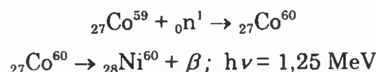
Khi phản ứng xảy ra có một lượng khổng lồ năng lượng được giải phóng



Ví dụ: $_1H^1 + {}_1T^3 \rightarrow {}_2He^4$; $\Delta H = -19,8$ MeV

Hiện tượng phóng xạ nhân tạo ngày càng có nhiều ứng dụng trong công nghệ và đời sống.

Chẳng hạn:



$$_{27}Co^{59} + {}_0n^1 \rightarrow {}_{27}Co^{60}$$

$$_{27}Co^{60} \rightarrow {}_{28}Ni^{60} + \beta;\ h\nu = 1,25 \text{ MeV}$$

Bức xạ γ có năng lượng cao đó được dùng để chữa bệnh ung thư (thường nói: chiếu xạ coban), chụp ảnh; ...

Như vậy trong hiện tượng phóng xạ nhân tạo thường bao gồm quá trình sơ cấp và thứ cấp. Quá trình sơ cấp tạo ra nguyên tố mới kém bền, nó trở thành nguyên tố "mẹ" để tạo ra hiện tượng thứ cấp.

Độ hụt khối và năng lượng liên kết hạt nhân:

Kí hiệu khối lượng 1 proton là m_p, 1 nơtron là m_n.

Một hạt nhân có Z hạt proton, N hạt nơtron. Vậy theo lí thuyết ta tính được khối lượng của hạt nhân đó bằng:

$$Zm_p + Nm_n \qquad \text{(VII.6)}$$

Đây là khối lượng các nucleon trong hạt nhân.

Phép đo chính xác bằng thực nghiệm cho biết khối lượng của hạt nhân đó, kí hiệu là:

$$_Z m^A_{h.n}$$

So sánh hai khối lượng hạt nhân trên, trong bất cứ trường hợp nào cũng có kết quả.

$$Zm_p + Nm_n > {}_Z m^A_{h.n} \qquad \text{(VII.7)}$$

Vậy khối lượng đo được của một hạt nhân luôn luôn nhỏ hơn tổng khối lượng các nucleon của chính hạt nhân đó.

Hiệu số của hai khối lượng trên được gọi là *độ hụt khối Δm* (Nếu gọi đầy đủ phải là độ hụt khối lượng). Vậy:

$$\Delta m = Zm_p + Nm_n - {}_{Z}m^{A}_{h.n} \qquad \text{(VII.8)}$$

Vậy sự hình thành một hạt nhân mới từ các nucleon là một quá trình giải phóng năng lượng.

Theo định luật Anhxtanh $E = mc^2$ (VII.9)

Do đó $\Delta E = c^2\Delta m$ (VII.10)

ΔE là năng lượng được giải phóng trong sự hình thành *một hạt nhân* kèm theo độ hụt khối Δm. Ngược lại, khi phá vỡ hạt nhân đó (tất nhiên trong cùng điều kiện như khi hình thành hạt nhân) ta phải tiêu tốn năng lượng chính bằng ΔE.

Vậy ΔE đặc trưng cho sự ổn định (bền vững) của hạt nhân, ΔE được gọi là năng lượng liên kết hạt nhân.

Một hạt nhân có ΔE lớn – tức Δm lớn – hạt nhân đó sẽ bền vững.

Động học của sự phân rã tự nhiên hạt nhân:

$$A \rightarrow \text{Sản phẩm} \qquad \text{(VII.23)}$$

Phương trình động học:

$$\lambda = \frac{1}{t}\ln\frac{N_0}{N} \qquad \text{(VII.26a)}$$

$$N = N_0e^{-kt} = N_0e^{-\lambda t} \qquad \text{(VII.26b)}$$

Trong đó: k hay λ là hằng số tốc độ phân rã phóng xạ;

N_0 là số hạt nhân phóng xạ gốc có ở thời điểm đầu (t = 0);

N là số hạt nhân đó có tại thời điểm được xét;

Một đại lượng quan trọng đối với sự phân rã phóng xạ là chu kì bán huỷ[1].

---

[1] Đại lượng này còn có tên gọi là thời gian bán huỷ. Đối với sự phóng xạ, nó được gọi là chu kì bán rã hay thời gian bán rã.

Thời gian để lượng ban đầu (a hay N_0) của chất phản ứng mất đi một nửa (a/2 hay $N_0/2$) được gọi là chu kì bán huỷ.

Kí hiệu: $t_{1/2}$ hay τ (đọc là thau).

Thay $N = N_0/2$ vào (VI.27a), đổi ln sang lg, ta có

$$k = \frac{1}{t_{1/2}} \ln 2 \rightarrow t_{1/2} = \frac{0,693}{k} \qquad \text{(VII.27)}$$

Bài tập áp dụng VII.5

Đồng vị phóng xạ $_{53}I^{131}$ được dùng trong nghiên cứu y học và chữa bệnh bướu cổ. Một mẫu thử ban đầu có 1,00 mg đồng vị đó. Sau 13,3 ngày lượng iot đó còn lại 0,32 mg.

Tìm chu kì bán huỷ của $_{53}I^{131}$.

Trả lời:

Theo (VII.26a), ta có $k = \frac{1}{t} \ln \frac{(_{53}I^{131})\text{đầu}}{(_{53}I^{131})\text{cuối}}$

Thay số:

$$k = \frac{1}{13,3} \ln \frac{1,00}{0,32}$$

Vậy $t_{1/2} = \frac{0,693}{k} = \frac{0,693.13,3}{\ln \frac{1,00}{0,32}} = \frac{0,693.13,3}{1,14} = 8,08$

$_{53}I^{131}$ có chu kì bán huỷ $t_{1/2}$ = 8,08 ngày.

Độ phóng xạ

Độ phóng xạ A của một mẫu phóng xạ bằng số phân rã trong một đơn vị thời gian

$$A = \left|\frac{dN}{dt}\right| \qquad \text{(VII.32)}$$

dN là số phân rã xảy ra sau thời gian dt.

Thực chất A là tốc độ phân rã của mẫu phóng xạ đang xét.

Độ phóng xạ A được đo bằng curi. 1 curi là số phân rã do 1 gam radi tạo ra.

Vì trong 1 g rađi có 3,7 . 10^{10} phân rã trong 1 giây.

Vậy *1 curi ứng với 3,7 . 10^{10} phân rã trong 1 giây*.

Các đơn vị khác: 1mc (mili curi) = 10^{-3} curi.

1 μc (micro curi) = 10^{-6} curi.

BÀI TẬP

VII.1. Tìm số proton, nơtron, electron có trong:

a) Fe^0, Fe^{2+}, Fe^{3+}.

b) N^{-3}, N^{-2}, N^{-1}, N^0, N^{+1}, N^{+2}, N^{+3}, N^{+4}, N^{+5}.

VII.2. Dựa vào bản chất hạt α và β, hãy giải thích định luật chuyển dời trong sự biến đổi phóng xạ (còn gọi là định luật Fajan – Xođi).

VII.3. Hạt nhân $_{35}Br^{80}$ có thể biến đổi bằng cách:

a) Bức xạ 1 e;

b) Bức xạ 1 pozitron;

c) Đoạt 1 e.

Hãy viết phương trình phản ứng tạo thành nguyên tố mới ở mỗi trường hợp trên.

VII.4. Hạt nhân $_{90}Th^{233}$ bức xạ liên tiếp 2e tạo ra một đồng vị uran. Hãy viết phương trình cho quá trình đó.

VII.5. Viết đầy đủ phương trình phản ứng hạt nhân sau đây (có giải thích cần thiết ở mỗi trường hợp).

a) $_{15}P^{32} \rightarrow ? + {}_{-1}e^0$

b) $_{19}K^{43} \rightarrow {}_{20}Ca^{43} + ?$

c) $_{84}Po^{210} \rightarrow {}_{82}Pb^{206} + ?$

d) $_9F^{17} \rightarrow ? + {}_1e^0$

e) $_{11}Na^{22} \rightarrow {}_1e^0 + ?$

f) $_{12}Mg^{27} \rightarrow {}_{-1}e^0 + ?$

g) $_{17}Cl^{36} \rightarrow {}_{18}Ar^{36} + ?$

h) $_{94}Pu^{239} \rightarrow {}_{92}U^{235} + ?$

VII.6. Đồng vị $_{84}Po^{207}$ có thể bị phân huỷ theo ba cách:

a) Đoạt 1e; b) Bức xạ 1 pozitron; c) Bức xạ 1 hạt α.

Hãy viết phương trình cho mỗi trường hợp đó.

VII.7. Sau 8,5 ngày một mẫu 45 μg $_{86}Rn^{222}$ còn lại bao nhiêu, nếu biết $\tau_{1/2}$ = 3,8 ngày?

VII.8. Một mẫu Co^{60} ban đầu có 0,30 mg, sau 1,40 năm còn lại 0,25 mg. Tìm chu kì bán rã của Co^{60}.

VII.9. Xesi – 137 là một đồng vị thường có trong lò phản ứng hạt nhân. Chu kì bán rã của Ce^{137} bằng 30,2 năm. Ce^{137} là một trong các đồng vị bị phát tán mạnh nhiều vùng tại châu Âu sau tai nạn hạt nhân Trecnôbưn. Sau bao lâu lượng chất độc này còn 1,0% kể từ lúc tai nạn xảy ra?

VII.10. Một trong những nguồn cơ bản của đồng vị phóng xạ K^{40} trong cơ thể người là xương. Tính chu kì bán rã của K^{40}, biết rằng sau 4,5 năm lượng đồng vị này còn lại 7,0%.

VII.11. Một mẫu đá chứa 13,2 μg U^{238} và 3,42 μg Pb^{206}. Chu kì bán rã của U^{238} là $4,51.10^9$ năm. Hãy tính tuổi mẫu đá đó.

VII.12. Một mẫu than củi tìm thấy trong một động ở Lasco (Pháp) có 2,4 phân huỷ trong một phút tính cho một gam. Giả thiết nó là phần còn lại của một mẩu than đã được hoạ sĩ tạo ra và dùng để vẽ tranh trên thành hang động này. Hoạ sĩ đó tạo ra màu than này vào năm nào?

VII.13. Tìm niên đại của một mẩu than có tốc độ phân huỷ 11,2 lần trong 1 giây cho 1 gam.

VII.14. Khối lượng đo được của một hạt nhân đồng vị oxi là 15,99053. Tìm năng lượng liên kết cho 1 nucleon.

Chương VIII

ĐẠI CƯƠNG VỀ LIÊN KẾT HOÁ HỌC

Mở đầu

Một trong những vấn đề lớn nhất của Hoá học mọi thời đại là bản chất của liên kết hoá học.

Theo thời gian, cùng với sự phát triển của khoa học kĩ thuật nói chung, Hoá học nói riêng, vấn đề này dần được sáng tỏ.

Chương này dành cho ba vấn đề chính:

1. Một số vấn đề chung.
2. Liên kết ion.
3. Một số vấn đề về công thức hoá học và hình học phân tử.

Đó là những vấn đề cơ bản cần được thực hiện đầy đủ trong cả chương trình 1 và 1'.

Mục tiêu

Về nội dung: Trả lời được câu hỏi

1. Liên kết hoá học có những đặc trưng chủ yếu nào?

2. Thế nào là liên kết cộng hoá trị, liên kết ion?

3. Xét tương đối chi tiết liên kết ion cần có những nội dung nào?

4. Công thức cấu tạo Lewis là gì? Cách viết công thức này như thế nào ?

5. Hình học phân tử là gì ? Mô hình VSEPR giải quyết vấn đề hình học phân tử như thế nào ?

Về nhận thức luận:

Thông qua sự phát triển của các thuyết về liên kết hoá học, người học thấy được quy luật phát triển của nhận thức từ đơn giản đến phức tạp, sự xoáy trôn ốc trong sự phát triển các thuyết.

§1. MỞ ĐẦU

1.1. Liên kết hoá học

Liên kết hoá học là một trong những vấn đề cơ bản của hoá học. Liên kết hoá học đã được xét đến từ trong các thuyết đơn giản, thô sơ thời cổ đại cho tới các thuyết hiện đại ngày nay.

Ở mức độ đại cương, ta sẽ xét một số vấn đề chủ yếu về liên kết hoá học.

1.2. Các đặc trưng của liên kết. Năng lượng liên kết

1. Xét một cách tổng quát, liên kết có hai đặc trưng

– Năng lượng liên kết;

– Hình học phân tử, tức là độ dài liên kết và góc liên kết (được xét chi tiết ở mục §3 chương VIII này).

2. Năng lượng liên kết

Khi đề cập đến năng lượng là đề cập đến một trong những vấn đề trọng yếu của hoá học nói chung và liên kết hoá học nói riêng.

a) Khái niệm

Năng lượng liên kết của một liên kết A – B là năng lượng vừa đủ để phá vỡ liên kết đó (trong những điều kiện xác định, thường xét ở độ không tuyệt đối, viết tắt là 0K).

Kí hiệu đầy đủ năng lượng liên kết A – B là $E_{(A-B)}$; để cho gọn ta chỉ *kí hiệu* E_{AB}.

Chẳng hạn, để phá vỡ liên kết H – H của phân tử H_2, tạo ra 2 nguyên tử H ở 0K, cần vừa đủ một năng lượng là 436 $kJ.mol^{-1}$.

Do đó năng lượng liên kết của H – H bằng 436 $kJ.mol^{-1}$.

Có thể biểu diễn nội dung đó như sau:



$$H_2 \rightarrow 2H; \quad E_{H-H} = 436\ kJ.mol^{-1}. \qquad (*)$$

Ta biết rằng phân tử được tạo ra từ nguyên tử. Phân tử là hệ bền vững hơn các nguyên tử ban đầu. Năng lượng của phân tử thấp hơn

năng lượng hệ các nguyên tử ban đầu. Như vậy, quá trình hình thành phân tử từ nguyên tử kèm theo sự giải phóng năng lượng. Cụ thể với hiđro, ta có:



$$2H \rightarrow H_2; \quad E = -436 \text{ kJ.mol}^{-1}. \qquad (**)$$

Như vậy hai quá trình trên ngược nhau về kết quả tạo ra dạng tồn tại của nguyên tố hiđro, (*) tạo ra nguyên tử còn (**) tạo ra dạng phân tử. Hai quá trình đó cũng có dấu ngược nhau của năng lượng kèm theo:

(*) có năng lượng cần cung cấp cho hệ, dấu +.

(**) có năng lượng hệ giải phóng, dấu –.

Vậy, theo khái niệm được thừa nhận ở trên, *năng lượng liên kết luôn có dấu dương,* $E_{AB} > 0$.

b) Năng lượng liên kết trung bình

Trong hoá học có nhiều trường hợp một phân tử có đồng thời nhiều liên kết, chẳng hạn CH_4 có 4 liên kết C – H.

Năng lượng liên kết xác định được, $E_{C-H} \approx 410$ kJ.mol^{-1} là *năng lượng liên kết trung bình.*

Thực nghiệm cho biết, năng lượng liên kết C – H ở mỗi liên kết trong CH_4 như sau:



$$CH_4 \rightarrow CH_3 + H; \qquad E_{H_3C-H} \approx 422{,}2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$CH_3 \rightarrow CH_2 + H; \qquad E_{H_2C-H} \approx 367{,}8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$CH_2 \rightarrow CH + H; \qquad E_{HC-H} \approx 514{,}1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



$$CH \rightarrow C + H; \qquad E_{C-H} \approx 334{,}4 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Số liệu trên thu được bằng phương pháp Nhiệt động lực hoá học. Độ chính xác của phương pháp này kém hơn so với phương pháp phổ.

BẢNG VIII.1 Năng lượng liên kết trung bình theo kJ.mol^{-1} của một số liên kết phổ biến.

Năng lượng liên kết trung bình (kJ.mol^{-1})				
C – H	C – C	C – O	C – N	C – S
415	344	350	292	259
C – F	C – Cl	C – Br	C – I	F – F
441	328	276	240	158
N – H	O – H	S – H	S – S	N – O
391	463	368	266	175
O – O	N – N	N – Cl	H – H	Cl – Cl
143	159	200	436	243
C = C	C = O	C = N	O = O	
615	725	615	498	
C ≡ C	C ≡ N	N ≡ N		
812	890	946		

Quy luật liên hệ giữa trị số năng lượng liên kết với mức độ bền của liên kết là:

Năng lượng (trung bình) của liên kết càng lớn thì liên kết đó càng bền.

Liên kết bền còn được gọi là liên kết mạnh, liên kết kém bền được gọi là liên kết yếu.

Từ số liệu bảng VIII.1 cho thấy liên kết giữa 2 nguyên tử nitơ tạo ra phân tử N_2, N ≡ N, là liên kết rất bền (liên kết mạnh).

Các liên kết có năng lượng liên kết trung bình từ 200 kJ.mol^{-1} trở lên được coi là các liên kết mạnh (bền). Nhóm còn lại được gọi là liên kết yếu (kém bền).

Bài tập áp dụng VIII.1

Dùng số liệu bảng VIII.1. hãy trả lời các câu hỏi sau:

a) Nhận xét kết luận: Liên kết giữa 2 nguyên tử oxi là liên kết mạnh (bền).

b) Tìm quy luật liên hệ giữa độ âm điện (của nguyên tố) với năng lượng liên kết.

Trả lời:

a) Kết luận đó không hoàn toàn đúng, vì chỉ liên kết O = O[1] mới bền (mạnh), còn liên kết **O – O** là liên kết yếu.

b) Có quy luật:

Độ âm điện càng lớn, năng lượng liên kết càng lớn, liên kết càng bền.

Dẫn chứng: Xét liên kết C – X, X là halogen

X	F	Cl	Br	I
Độ âm điện [2]	4,0	3,0	2,8	2,2
E_{C-X}	441	328	276	240

§2. LIÊN KẾT CỘNG HOÁ TRỊ, LIÊN KẾT ION

2.1. Quy tắc octet

1. Các dạng liên kết hoá học

Xét một cách đại cương, liên kết hoá học có bốn dạng:

– Liên kết cộng hoá trị (hay liên kết nguyên tử);

– Liên kết ion (hay liên kết điện hoá trị);

– Liên kết kim loại;

– Liên kết hiđro, tương tác Van đơ Van; gọi chung là tương tác yếu.

Thực tế không có ranh giới rõ rệt giữa các dạng liên kết đó. Tuy nhiên, để thuận lợi khi xem xét, người ta vẫn đề cập riêng từng dạng đó, hai dạng đầu thường được đề cập đến nhiều hơn.

Cách viết công thức O = O chỉ có tính chất quy ước, không thể coi trong O_2 có liên kết đôi theo quan niệm thông thường (xem thêm chương X).

Xem bảng VI.6.

2. Quy tắc octet

Từ sự phân tích kết quả thực nghiệm và cấu tạo hoá học của các phân tử, năm 1916 nhà hoá học Côxen và Liuyxơ đưa ra nhận xét mà ngày nay được gọi là quy tắc octet (hay quy tắc bát tử):

Khi tạo liên kết hoá học, các nguyên tử có xu hướng đạt tới cấu hình lớp ngoài cùng bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e.

Cần lưu ý là quy tắc đó chỉ áp dụng được cho một số giới hạn các nguyên tố, chủ yếu là các nguyên tố chu kì 2. Quy tắc octet thể hiện trong từng dạng liên kết cụ thể, sẽ được đề cập trong phần này.

2.1. Liên kết cộng hoá trị

1. Thuyết Liuyxơ

Năm 1916, Liuyxơ đưa ra giả thuyết cho rằng:

Trong phân tử được tạo ra từ nguyên tử các nguyên tố phi kim, liên kết hoá học giữa hai nguyên tử được thực hiện bởi cặp (đôi) e dùng chung, nhờ đó mà mỗi nguyên tử đều có được cấu hình lớp ngoài cùng bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e.

Electron của mỗi nguyên tử có thể tham gia được liên kết là e hoá trị. Đôi e tạo liên kết phải có spin đối song.

Ví dụ phân tử Cl_2 có liên kết giữa hai nguyên tử Cl được thực hiện nhờ đôi e góp chung

$:\ddot{\underset{..}{Cl}}.$; $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ hay Cl : Cl; đôi e này là *đôi e liên kết, được kí hiệu* ↑↓ *hay* ↓↑; *các e còn lại được gọi là e riêng.*

2. Phân loại liên kết cộng hoá trị

Căn cứ vào vị trí đôi e dùng chung so với hạt nhân nguyên tử tham gia liên kết, người ta chia liên kết này thành hai loại.

a) Liên kết cộng hoá trị không phân cực (hay không có cực): Đôi e dùng chung ở giữa khoảng cách hai hạt nhân nguyên tử. Đó là liên kết trong các phân tử đơn chất như Cl_2, Br_2, ...

b) Liên kết cộng hoá trị có cực (hay phân cực): Đôi e dùng chung lệch về phía nguyên tử của nguyên tố có tính phi kim mạnh hơn (hay có độ âm điện lớn hơn).

Đó là liên kết hoá học trong các phân tử hợp chất như H_2O, NH_3, CH_4...

3. Tính định hướng không gian của liên kết cộng hoá trị

Trong liên kết cộng hoá trị, đôi e dùng chung (hay đôi e liên kết) được phân bố ở khoảng không gian giữa hai hạt nhân tham gia liên kết. Do đó người ta nói *liên kết cộng hoá trị có tính định hướng không gian*.

Cũng do đặc điểm này mà số nguyên tử liên kết với một nguyên tử cho trước bị hạn chế bởi hoá trị của nguyên tử đó.

Chẳng hạn trong hợp chất giữa Cl với H, chỉ có 1 nguyên tử H liên kết với 1 nguyên tử Cl tạo thành HCl; không thể có nhiều hơn một nguyên tử hiđro liên kết với một nguyên tử clo. Đó là *tính chất bão hoà* của liên kết cộng hoá trị.

Bài tập áp dụng VIII.2

Có các nguyên tố H, F, Cl, Br, I.

1) Hãy viết các công thức phân tử của các chất được tạo ra từ các nguyên tố đó.

2) Trong các chất trên, chất nào thuộc loại liên kết không có cực, có cực? (có chỉ rõ vị trí đôi e liên kết trong mỗi chất).

Trả lời:

Kí hiệu nguyên tử halogen là X hoặc X'.

1) Có các chất:

Đơn chất: H_2, X_2 (F_2, Cl_2, Br_2, I_2)

Hợp chất: HX (HF, HCl, HBr, HI)

XX' (FCl, FBr, FI, ClBr, ClI, BrI)

2) Phân tử không có cực: các đơn chất

$$H : H; X : X$$

Phân tử có cực: các hợp chất

H : X (X: halogen ở trên)

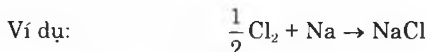
X : X' (X: halogen đứng trên halogen X' trong nhóm các halogen).

Ghi chú: Tên gọi các hợp chất XX' tương tự tên gọi các hợp chất HX. Chẳng hạn FCl: florua clo; ...

1.3. Liên kết ion

1. Thuyết Côxen

Năm 1916, Côxen đưa ra giả thuyết: *Trong phản ứng hoá học xác định, các nguyên tử có xu hướng thu thêm e hay nhường bớt e để đạt tới cấu hình e bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e. Các nguyên tử đó trở thành ion, chúng hút nhau tạo ra hợp chất có liên kết ion.*



Ví dụ: $$\frac{1}{2}Cl_2 + Na \rightarrow NaCl$$



$$Na - e \rightarrow Na^+;\ Cl + e \rightarrow Cl^-;\ Na^+ + Cl^- \rightarrow NaCl$$

Để có 8 e ở lớp ngoài cùng, nguyên tử kim loại mất bớt số e vốn có ít ở vỏ hoá trị, trở thành ion dương:



$$M^0 - e \rightarrow M^{n+} \quad \text{(VIII.1)}$$

Thực tế thường gặp n = 1 (kim loại kiềm); n = 2 (kim loại kiềm thổ, Zn, Fe, ...); các trường hợp khác ít gặp hơn như n = 3 (Al); ...

Trong lúc đó phi kim thu thêm e (do nguyên tử vốn đã có số e hoá trị nhiều) trở thành ion âm:



$$X^o + ne \rightarrow X^{n-} \quad \text{(VIII.2)}$$

Thực tế, chủ yếu xảy ra trường hợp n = 1 (các nguyên tử của các nguyên tố halogen). Khi $n \geq 2$, các ion âm này ít có khả năng tồn tại do sự đẩy nhau giữa chúng làm cho hệ kém bền (Trong bảng VIII.2, các ion này được đặt trong ngoặc đơn).

BẢNG VIII.2 Một số ion đơn nguyên tử của một số nguyên tố nhóm chính.

NHÓM						
I	II	III	IV	V	VI	VII
Li^+	Be^{2+}			(N^{3-})	(O^{2-})	F^-
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}		(P^{3-})	(S^{2-})	Cl^-
K^+	Ca^{2+}					Br^-
Rb^+	Sr^{2+}					I^-
Cs^+	Ba^{2+}					

2. Một số đặc điểm của liên kết ion và hợp chất ion

a) Lực liên kết

Các ion tích điện trái dấu hút nhau, tạo ra hợp chất ion.

Lực liên kết trong hợp chất ion chủ yếu là *lực tĩnh điện*.

b) Không có sự định hướng không gian

Người ta cho rằng các ion có hình dạng quả cầu. Lực tĩnh điện mà ion tác dụng được phân bố đều về tất cả các phương. Như vậy *lực tương tác tĩnh điện giữa các ion không có sự định hướng không gian*.

Do đặc điểm trên, một ion được vây quanh bởi một số ion tích điện trái dấu. Kết quả của sự tương tác đó tạo ra *mạng tinh thể ion* (xem chương XII). Trong mạng tinh thể này không thể nhận biết được từng phân tử riêng rẽ. Việc viết công thức hợp chất ion như ta thường dùng, chẳng hạn NaCl, MgO, $CaCl_2$, ... chỉ là quy ước. Người ta gọi đó là *công thức kinh nghiệm*.

Khi một hợp chất ion bị hoà tan vào một dung môi, các ion của nó bị sonvat hoá; nếu dung môi là H_2O thì các ion bị hiđrat hoá. Như vậy ta cũng không thể nhận biết từng phân tử hợp chất ion trong dung dịch. Mặt khác, trong chương VII ta đã thấy sự hình thành ion từ nguyên tử chỉ có thể xảy ra ở trạng thái khí, ở điều kiện khác điều kiện bình thường.

c) Sự trung hoà điện: Hợp chất ion, khi được viết dưới dạng công thức kinh nghiệm hay khi xét cả mạng tinh thể, đều *trung hoà điện*.

Ví dụ $MgCl_2$, nếu xét ngay công thức này, ta thấy:



$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$$

Tổng các điện tích dương với điện tích âm bằng không, nghĩa là phân tử (được biểu diễn bằng công thức kinh nghiệm) trung hoà điện. Nếu xét trong cả mạng tinh thể $MgCl_2$ cũng có sự trung hoà điện như vậy.

3. Năng lượng liên kết của phân tử hợp chất ion

Năng lượng là yếu tố quyết định đối với một hệ hoá học nói chung, một phân tử nói riêng. Phân tử chỉ có thể tồn tại khi năng lượng ở trạng thái thấp nhất, tức là năng lượng cực tiểu.

Dưới đây ta xét sơ lược về năng lượng liên kết của phân tử hợp chất ion. Để thuận lợi, công thức kinh nghiệm của hợp chất vẫn được sử dụng. Dạng hợp chất được xét là AB, halogenua của kim loại kiềm, là loại hợp chất có tỉ lệ ion cao nhất trong liên kết tạo ra phân tử.

Ion dương hay cation của hợp chất có điện tích $+e_0$; ion âm hay anion có điện tích $-e_0$: kí hiệu chung của điện tích là e_0.

a) Xét khái quát

Khi hai ion tiến lại gần nhau ở khoảng cách r, có lực hút tĩnh điện giữa chúng:

$$f_h = \frac{e_0^2}{r^2} \qquad \text{(VIII.3)}$$

Kí hiệu f_h chỉ lực hút đó.

Thế năng tương tác hút U_h khi hai ion đó tiến từ ∞ đến r được tính theo biểu thức:

$$U_h = \int_{\infty}^{r} f_h dr = \int_{\infty}^{r} \frac{e_0^2}{r^2} dr = -\frac{e_0^2}{r^2} \qquad \text{(VIII.4)}$$

Cũng ở khoảng cách r đó có lực đẩy giữa chúng. Theo Bocnơ – Landê, có thể biểu diễn gần đúng thế năng của tương tác đẩy $U_đ$ theo hệ thức:

$$U_đ = \frac{B}{r^n} \qquad \text{(VIII.5)}$$

n là hệ số đẩy Bocnơ, n phụ thuộc vào dạng ion như sau:

Ion có vỏ khí trơ	He	Ne	Ar	Kr	Xe	(VIII.6)
Trị số n	5	7	9	10	12	

Theo (VIII.5), U_d chỉ có ý nghĩa khi khoảng cách r đủ bé.

Từ (VIII.5) ta tính được lực đẩy f_d như sau:

$$f_d = \frac{dU_d}{dr} = -\frac{nB}{r^{n+1}} \qquad \text{(VIII.7)}$$

Ở khoảng cách cân bằng r_0, lực đẩy f_d và lực hút f_h bằng nhau về giá trị tuyệt đối

$$\frac{e_o^2}{r^2} = \frac{nB}{r_o^{n+1}} \qquad \text{(VIII.8)}$$

Từ đó có:

$$B = \frac{e_o^2 r_o^{n-1}}{n} \qquad \text{(VIII.9)}$$

Đưa trị số r_0 thay cho r và dùng (VIII.9) ta tính được:

$$U_d = \frac{e_o^2}{nr_o} \qquad \text{(VIII.10)}$$

Mặt khác, cũng tại r_o thế năng hút có biểu thức

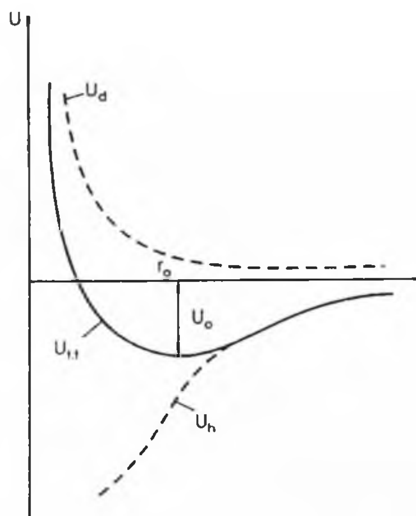
$$U_h = -\frac{e_o^2}{r_o} \qquad \text{(VIII.11)}$$

Năng lượng tương tác tổng cộng trong phân tử AB ở r_0 là:

$$U_o = U_h - U_d$$

$$U_o = -\frac{e_o^2}{r_o}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad \text{(VIII.12)}$$

Quan hệ giữa U_h, U_d và sự xuất hiện U_0 được minh hoạ trên hình VIII.1. Trên hình này, U_o là thế năng cực tiểu (thấp nhất). Đó là cực tiểu của đường cong U_{tt}. Khoảng cách r_o giữa hai hạt nhân để có được U_o được gọi là khoảng cách cân bằng; có thể coi là độ dài liên kết về mặt lí thuyết. Áp dụng các hệ thức trên có thể tính được năng lượng liên kết một số phân tử đơn giản dạng AB; kết quả thu được rất gần với kết quả của thực nghiệm (xem chương XII).



***HÌNH** VIII.1. Quan hệ giữa U_d, U_h và sự xuất hiện U_o của phân tử ion halogenua kim loại kiềm AB. $U_{t.t}$: thế năng tương tác, tổng hợp của U_d, U_h*

Bảng VIII.3. Năng lượng liên kết và khoảng cách giữa các hạt nhân (d_{AB}) của một số phân tử halogenua kim loại kiềm

PHÂN TỬ	d_{AB} (Å)	E_{AB} (kJ.mol^{-1})
LiF	1,520	572,7
LiCl	2,029	480.7
LiBr	2,170	422,2
LiI	2,392	338,6
NaF	1,846	447.3
NaCl	2,361	409.6
NaBr	2,502	367.8
NaI	2,712	296.8
KF	2,139	493.2
KCl	2.667	422.2
KBr	2,821	380.4
KI	2,048	321.9

PHÂN TỬ	d_{AB} (Å)	E_{AB} (kJ.mol^{-1})
RbF	2,242	497,4
RbCl	2,787	426,4
RbBr	2,945	376,2
RbI	3,177	321,9
CsF	2,345	505,8
CsCl	2,906	422,2
ScBr	3,072	380,4
CsI	3,315	313,5

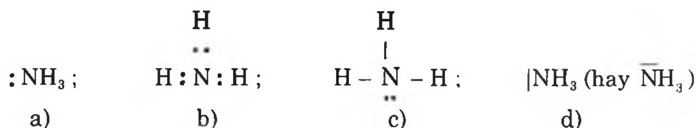
2.4. Công thức cấu tạo Liuyxơ

Mặc dù hiện nay đã có các thuyết hiện đại giải thích về liên kết hoá học, nhưng việc biểu diễn một cách trực quan gần đúng công thức cấu tạo của phân tử, giúp cho người đọc dễ dàng hình dung là một việc rất cần thiết. Mục này sẽ giúp giải quyết vấn đề đó.

1. Công thức cấu tạo Liuyxơ

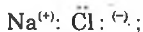
Quy ước *dùng một dấu chấm . để biểu thị một electron; hai dấu chấm : (hay..) hoặc một vạch – (hay |, |...) để chỉ một đôi electron trong nguyên tử hay phân tử. Công thức hoá học có dùng kí hiệu trên được gọi là công thức cấu tạo Liuyxơ (gọi tắt là công thức Liuyxơ).*

Ví dụ VIII.1: Các cách viết công thức Liuyxơ cho NH_3



Thông thường, khi viết công thức Liuyxơ cho một hợp chất người ta ít chú ý đến sự lệch của đôi e liên kết về phía nguyên tử nào. Trong các cách viết trên, thực tế thường dùng c).

Ví dụ VIII.2: Công thức Liuyxơ của một hợp chất ion, chẳng hạn NaCl

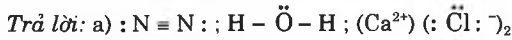
a)   b)

Cách b) thường hay được sử dụng.

Bài tập áp dụng VIII.3

Hãy viết công thức Liuyxơ cho mỗi phân tử sau:

a) Nitơ; b) Nước; c) Canxi clorua.



Trả lời: a) : N ≡ N : ; H – Ö – H ; (Ca^{2+}) (: C̈l : $^-)_2$

Thực tế thường xét công thức Liuyxơ cho các chất đơn giản, tuy nhiên cũng có trường hợp xét cả cho hợp chất hay ion phức.

2. Một số khái niệm

Để tiến tới viết cấu tạo Liuyxơ cho một công thức hoá học, ta hãy làm quen với một số khái niệm sau.

a) Nguyên tử trung tâm và phối tử

Trong một công thức hoá học, nguyên tử trung tâm là nguyên tử cần nhiều nhất số e để tạo được octet cho lớp ngoài cùng của nó (hay nguyên tử có số oxi hoá cao nhất); các nguyên tử khác và cả đôi electron riêng của nguyên tử trung tâm được gọi là phối tử.

Ví dụ VIII.3: + Xét NH_3: cấu tạo Liuyxơ là $\ddot{N}H_3$.

Nguyên tử trung tâm là N;

Phối tử gồm 3H và 1 đôi e riêng của nitơ (ở vỏ hoá trị).

+ Xét HCN: cấu tạo Liuyxơ là H : C ::: N|

Nguyên tử trung tâm là C;

Phối tử gồm 1H, 1N (Ở đây C không có đôi e riêng ở vỏ hoá trị).

b) Lõi nguyên tử

Lõi của một nguyên tử (khi nguyên tử này là thành phần của một công thức hoá học được xét) *gồm hạt nhân và electron ở lớp trong.*

Ví dụ VIII.4: Xét lõi nguyên tử của các nguyên tử trong HCN.

N: gồm hạt nhân và e trong: $1s^2$;

C: gồm hạt nhân và e trong: $1s^2$;

H: chỉ gồm hạt nhân. Thực tế H thường được coi là trường hợp ngoại lệ, có thể không cần xét đến.

c) Điện tích

+) ***Điện tích lõi nguyên tử:*** là một số nguyên dương, có trị số bằng số e hoá trị vốn có của nguyên tử đó.

Ví dụ VIII.5: Xét điện tích lõi của C, N, O, F.

C: +4 ; N: +5; O: +6; F: +7.

+) ***Điện tích hình thức của một nguyên tử:***

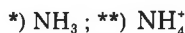
Trị số này được tính như sau:

$$\begin{pmatrix}\text{Điện tích}\\ \text{hình thức}\\ \text{của nguyên tử}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Điện tích}\\ \text{lõi của}\\ \text{nguyên tử}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Tổng số e}\\ \text{riêng của}\\ \text{nguyên tử}\end{pmatrix} - \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{Tổng số e}\\ \text{tạo liên kết}\\ \text{có nguyên tử}\\ \text{tham gia}\end{pmatrix} \quad \text{(VIII.13)}$$

Hoặc

$$\begin{pmatrix}\text{Điện tích}\\ \text{hình thức}\\ \text{của nguyên tử}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{Điện tích}\\ \text{lõi của}\\ \text{nguyên tử}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Tổng số e}\\ \text{riêng của}\\ \text{nguyên tử}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{Số liên kết}\\ \text{nguyên tử đó}\\ \text{tham gia}\end{pmatrix} \quad \text{(VIII.14)}$$

Ví dụ VIII.6: Xác định điện tích hình thức của N trong:



*) NH_3 ; **) NH_4^+

*) Trong NH_3: Từ cấu tạo Liuyxơ là : NH_3, ta thấy

– Điện tích lõi của N là 5

– Số e riêng của N là 2

– Tổng số e tạo liên kết có N tham gia là 6 (hay có 3 liên kết)

Vậy:

$$\begin{pmatrix}\text{Điện tích}\\ \text{hình thức của N}\end{pmatrix} = 5 - 2 - \frac{1}{2}.6 = 5 - 2 - 3 = 0$$

**) Trong NH_4^+: Xét tương tự trên, lưu ý N không còn e riêng và N tham gia 4 liên kết với 4 H. Vậy:

$$\begin{pmatrix}\text{Điện tích} \\ \text{hình thức của N}\end{pmatrix} = 5 - 0 - \frac{1}{2}.8 = 5 - 0 - 4 = +1.$$

Đây chính là điện tích của cả nhóm NH_4^+.

3. Các bước để viết cấu tạo Liuyxơ

Vấn đề được đặt ra là: Có một công thức hoá học, viết cấu tạo Liuyxơ cho công thức này, từ đó xét một số vấn đề liên quan, chủ yếu là hình dạng của công thức đó.

Để viết được đúng và nhanh cấu tạo Liuyxơ cho một công thức hoá học, ta nên theo thứ tự các bước sau.

Để làm ví dụ ta xét HCN.

Bước 1: Viết cấu tạo sơ bộ của công thức đó.

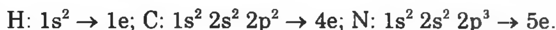
Để thực hiện được bước này cần dựa vào hoá trị của các nguyên tử và giả thiết ban đầu chỉ có liên kết đơn được hình thành.

Nếu chưa biết thứ tự liên kết giữa các nguyên tử, hãy dùng giả thiết để viết thứ tự đó.

Ở đây ta có $\qquad$ H : C : N $\qquad$ (a)

Bước 2: Tìm tổng số e hoá trị của các nguyên tử, quy ước dùng kí hiệu n_1.

+) Thông thường dựa vào cấu hình e của các nguyên tử.



$$H: 1s^2 \rightarrow 1e;\ C: 1s^2\ 2s^2\ 2p^2 \rightarrow 4e;\ N: 1s^2\ 2s^2\ 2p^3 \rightarrow 5e.$$

Vậy $n_1 = (1 + 4 + 5)$ e = 10 e.

+) Nếu công thức đó là:

– Ion âm: 1 đơn vị điện tích âm được cộng thêm 1e vào tổng trên.

– Ion dương: 1 đơn vị điện tích dương trừ đi 1e từ tổng trên.

HCN là phân tử trung hoà nên không áp dụng phần này.

Bước 3: Tìm công thức Liuyxơ (gần đúng).

+) Tìm tổng số e đã tạo liên kết trong công thức đưa ra ở bước 1, ta kí hiệu là n_2. Tìm số e còn lại, kí hiệu n_3 từ

$$n_3 = n_1 - n_2 \quad \text{(b)}$$

+) Lấy số e từ n_3 để tạo octet cho nguyên tử âm điện nhất trong công thức sơ bộ (a). Tổng số e tạo được kí hiệu là n_4.

Áp dụng cho HCN: Theo (a), $n_2 = 4e$;

Vậy $n_3 = n_1 - n_2 = (10 - 4)\ e = 6e$.

Trong (a), N âm điện hơn C nên phải tạo octet cho N. Hiện nay N mới có 2e; nó cần 6e nữa mới có octet. Ở đây $n_4 = 6e$.



Bước 4: Tìm công thức Liuyxơ đúng

+ Tìm số e còn lại, kí hiệu $n_5 = n_3 - n_4$ (d)

– Nếu $n_5 = 0$: Tính điện tích hình thức ở mỗi nguyên tử trong công thức vừa viết ở bước 3.

– Nếu $n_5 \neq 0$: Dùng số e này tạo octet cho nguyên tử trung tâm.

Chú ý: Việc này chỉ được thực hiện khi nguyên tử trung tâm là nguyên tử của nguyên tố thuộc chu kì 3 trở đi.

Sau đó tính lại điện tích hình thức cho mỗi nguyên tử trong công thức vừa viết.

Áp dụng: với HCN có $n_3 = n_4 = 6e$ nên $n_5 = 0$.

Do đó tính điện tích hình thức cho các nguyên tử trong (c):

$$H: 1 - 1 = 0;\ C: 4 - 2 = 2;\ N = 5 - 6 - 1 = -2.$$

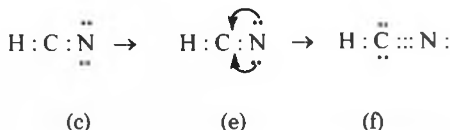
+ Sau khi thực hiện như trên, nếu nguyên tử trung tâm là nguyên tử của nguyên tố chu kì 2 chưa đạt được octet, ta phải chuyển một hay một số đôi e riêng (ở nguyên tử âm điện hơn) thành đôi e liên kết, sao cho có được octet đối với nguyên tử trung tâm đó[1].

Tính lại điện tích hình thức và kết luận.

---

[1] Việc chuyển đôi e riêng thành đôi e liên kết để trung hòa điện là chính.

Áp dụng: Từ (c) ta thấy nguyên tử trung tâm C còn thiếu 4e mới có được octet. Vậy ta phải chuyển 4e (hai đôi e) riêng của N thành 4e (hai đôi) liên kết:



(c) (e) (f)

Tính lại điện tích hình thức của các nguyên tử trong (f):

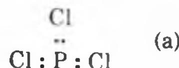
H : 1 – 1 ; C : 4 – 4 = 0; N : 5 –2 –3 = 0.

Kết luận: (f) là công thức Liuyxơ cần tìm cho HCN.

Bài tập áp dụng VIII.4

Tìm công thức Liuyxơ của PCl_3.

Trả lời: Áp dụng các bước trên. Giả thiết có

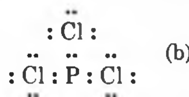


(a)

Có $n_1 = (7 . 3 + 5)e = 26e$

Từ (a), $n_2 = 6e$; Vậy $n_3 = (26 - 6)e = 20e$

Số e cần để tạo octet cho 3 Cl là:



(b)

$6e.3 = 18e = n_4$

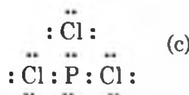
$n_5 = n_3 - n_4 = (20 - 18)e = 2e.$

2e được điền vào P (vì P là nguyên tố chu kì 3).

Từ (c) ta tính điện tích hình thức của

P : 5 – 2 – 3 = 0; Cl: 7 – 6 – 1 = 0.

Kết luận: (c) là công thức Liuyxơ của PCl_3.



(c)

4. Giả thuyết về sự cộng hưởng cấu tạo

a) Trước hết ta áp dụng các bước đã nêu ở điểm 3 trên đây để tìm cấu tạo Liuyxơ của CO_3^{2-}.

+ Công thức giả định là



(a)

+ Khi tính số e hoá trị, cần chú ý đây là một anion có điện tích –2:

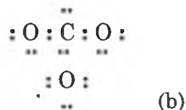
$n_1 = (6.3 + 4.1 + 2)e = 24e$

Từ (a) có $n_2 = 6e \rightarrow n_3 = n_1 - n_2 = (24 - 6)e = 18e$

+ Số e cần để tạo octet cho 3 O là $n_4 = 6e.3 = 18e$

Vậy $n_5 = n_3 - n_4 = 0$.

+ Tính điện tích hình thức cho từng nguyên tử trong b)

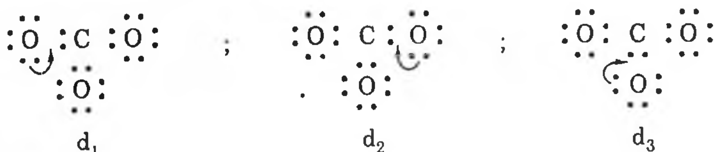


(b)

C: 4 – 3 = +1; O: 6 – 6 – 1 = –1

(có thể bỏ qua bước này)

+ Từ (b) ta thấy C chưa có octet. Cần phải tạo octet cho C. Có 3 khả năng để thực hiện việc này, kí hiệu là d_1, d_2, d_3.



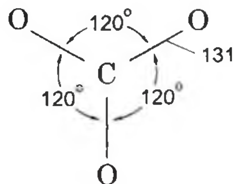
Tính điện tích hình thức trên mỗi nguyên tử:

C: 4 – 4 = 0; O: 6 – 6 –1 = –1 (có 2 O); O : 6 – 4 – 2 = 0.

Vậy 3 công thức Liuyxơ đó đều đúng cho CO_3^{2-} .

b) Giả thuyết về sự cộng hưởng cấu tạo:

+ Thực nghiệm cho biết CO_3^{2-} có cấu tạo phẳng, 3 nguyên tử oxi ở 3 đỉnh của tam giác đều, góc OCO ≈ 120°, 3 liên kết C–O có độ dài bằng nhau, là 131 pm.



Để giải thích kết quả này, người ta giả thiết rằng đã có sự cộng hưởng giữa 3 cấu tạo d_1, d_2, d_3 với nhau. Ba công thức Liuyxơ tương đương nhau; chúng được gọi là các công thức cộng hưởng của CO_3^{2-} .

Cần lưu ý đây chỉ là một giả thuyết, nó được dùng để giải thích sự việc là một công thức lại ứng với các cấu tạo Liuyxơ khác nhau, tương đương nhau. Do đó ở đây không có sự duy tâm như một số ý kiến phê phán.

Giả thuyết về sự cộng hưởng các cấu tạo có thể áp dụng cho các trường hợp khác nhau như NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, C_6H_6, ...

c) Áp dụng giả thuyết này ta *tính được điện tích* trên mỗi nguyên tử oxi trong CO_3^{2-} theo công thức:

$$\left(\begin{array}{l}\text{Điện tích hình thức trên}\\ \text{mỗi nguyên tử xác định}\end{array}\right) = \frac{\text{Điện tích toàn nhóm}}{\text{Số cấu tạo cộng hưởng}} \qquad \text{(VIII.15)}$$

Cụ thể:

$$\text{(Điện tích hình thức trên mỗi nguyên tử oxi)} = -\frac{2}{3} \qquad \text{(VIII.16)}$$

Kết quả này cho thấy: điện tích trong ion CO_3^{2-} không cố định trên một nguyên tử oxi nào; điện tích đó được phân bố cho các nguyên tử oxi trong nhóm. Người ta nói: có *sự giải toả* điện tích.

Thực chất sự giải toả điện tích này là *giải toả electron*.

Như chúng ta đã biết thuyết obitan phân tử (thuyết MO) là một trong các thuyết hiện đại nhất về liên kết hoá học. Khái niệm giải toả electron là một trong những khái niệm chủ đạo của MO. Với cách giải quyết vấn đề theo các cơ sở đã được đơn giản hoá rất nhiều, sự tìm cấu tạo Liuyxơ cho công thức hoá học cũng dẫn đến khái niệm hiện đại giải toả electron. Điều này góp phần khẳng định vai trò đáng chú ý của công thức cấu tạo Liuyxơ trong nghiên cứu và giảng dạy hoá học.

d) Bậc liên kết

+) Thông thường chúng ta quan niệm: Bậc của một liên kết được xác định bằng tổng số các cặp electron tạo ra liên kết đó.

Từ đó ta có: bậc bằng 1 đối với một liên kết đơn C – C;

bậc bằng 2 đối với một liên kết đôi C = C;

bậc bằng 3 đối với một liên kết ba C ≡ C;

+) Khi xét đến cấu tạo cộng hưởng thì:

Bậc của một liên kết được chọn bằng tổng các bậc liên kết của liên kết đó trong các cấu tạo cộng hưởng chia cho số cấu tạo cộng hưởng.

Áp dụng cho CO_3^{2-}: Chọn bất cứ một liên kết nào trong ba liên kết giữa C với O, ta đều thấy tổng bậc của liên kết đó là: 2 + 1 + 1 = 4.

Ta có 3 cấu tạo cộng hưởng (d_1, d_2, d_3).

Vậy bậc của liên kết giữa C với O trong CO_3^{2-} bằng:

$$\frac{4}{3} = 1\frac{1}{3} \qquad (*)$$

Kết quả này cho thấy liên kết giữa C với O trong CO_3^{2-} có bậc trung gian giữa liên kết đôi C = O (bằng 2) với liên kết đơn C – O (bằng 1). Trị số về độ dài liên kết phù hợp với kết quả đó:

Liên kết C = O trong $H_2C = O$ bằng 121 pm,

Liên kết C – O trong $H_3C – OH$ bằng 143 pm. Như trên đã biết, thực nghiệm xác định được độ dài liên kết giữa C với O trong CO_3^{2-} bằng 131 pm.

Bài tập áp dụng VIII.5

Hãy viết cấu tạo Liuyxơ cho NO_3^-. (Chú ý trình bày rõ các bước, các cấu tạo cộng hưởng, xác định bậc liên kết giữa N với C).

Trả lời:

a) Các bước và kết quả:

+) Giả thiết có:



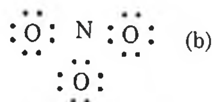
(a)

+) Tính: $n_1 = (6.3 + 5 + 1)e = 24e$

$n_2 = 6e \rightarrow n_3 = (24 - 6)e = 18e$

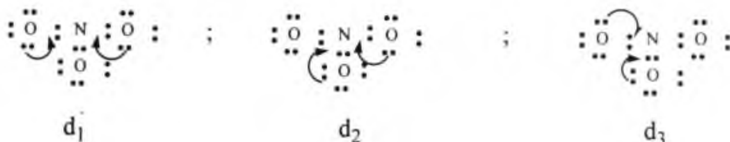
$n_4 = 6e\ .\ 3 = 18e;$

$n_5 = n_3 - n_4 = 0$



(b)

+) Phải tạo octet cho N; có 3 khả năng:



d_1 d_2 d_3

+) Điện tích hình thức

N: 5 – 5 = 0; (O) : 6 – 4 – 2 = 0; O: 6 – 6 – 1 = –1 (có 2 O).

Vậy điện tích tổng cộng của cả nhóm là –1 + 0 = –1.

Kết luận: d_1, d_2, d_3 đều là cấu tạo Liuyxơ của NO_3^-.

b) Cấu tạo cộng hưởng: d_1, d_2, d_3 là ba cấu tạo tương ứng. Đó là ba cấu tạo cộng hưởng của NO_3^-.

c) Điện tích hình thức trên mỗi oxi; bậc liên kết:

+) Điện tích: $-\frac{1}{3}$ → điện tích giải toả.

+) Bậc liên kết: $2 + 1 + 1 = 4 \rightarrow \frac{4}{3} = 1\frac{1}{3}$

Khi tìm công thức cấu tạo Liuyxơ cho một công thức hoá học, cần lưu ý: *Quy tắc octet chỉ áp dụng cho nguyên tử nguyên tố chu kì 2* (từ Li → Ne). Công thức Liuyxơ chỉ áp dụng chủ yếu cho các công thức hoá học đơn giản thông thường.

§3. ĐẶC TRƯNG HÌNH HỌC CỦA PHÂN TỬ

Ở mức độ đại cương ta có thể hình dung: một phân tử hình thành được là nhờ kết quả của tương tác giữa các hạt nhân và electron có trong phân tử đó. Phân tử chỉ tồn tại được khi tương tác đó dẫn đến một năng lượng hệ cực tiểu (năng lượng này của phân tử phải thấp hơn năng lượng của hệ ban đầu). Trong phân tử có sự phân bố vị trí tương đối giữa các hạt nhân nguyên tử nên có được hình dạng không gian của phân tử với độ dài liên kết và góc xác định.

Dưới đây ta sẽ xét một số đặc điểm về các vấn đề trên.

3.1. Độ dài liên kết

1. Khái niệm

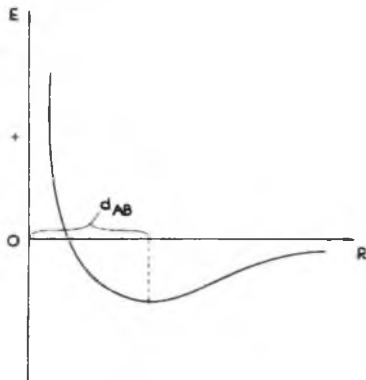
Độ dài của một liên kết trong phân tử là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử tạo ra liên kết đó khi phân tử ở trạng thái năng lượng thấp nhất.

Hình VIII.2 minh hoạ khái niệm trên trong trường hợp đơn giản nhất là phân tử có hai nguyên tử AB.

Độ dài liên kết thường được kí hiệu là d.

Phương pháp phổ vi sóng hay phương pháp nhiễu xạ electron thường được dùng để xác định độ dài liên kết.

Trị số độ dài liên kết ở trong khoảng từ 0,74 Å (phân tử H_2) đến 4,47 Å (phân tử CS_2); thông thường trong khoảng 1,0 – 2,0 Å đối với liên kết giữa hai nguyên tử của các nguyên tố chu kì 2, 3, 4.



HÌNH VIII.2. Độ dài liên kết trong phân tử AB là d_{AB}. R: Khoảng cách hai hạt nhân A, B

Độ dài của một liên kết nào đó thường gần đúng là một hằng số trong các phân tử khác nhau. Chẳng hạn liên kết đơn C – C trong hầu hết các phân tử hiđrocacbon không liên hợp vào khoảng 1,53 → 1,54 Å. Trong C_6H_6 (benzen) độ dài liên kết giữa hai nguyên tử cacbon cạnh nhau bằng 1,40. Trị số này nằm trong khoảng độ dài một liên kết đơn C – C là 1,54 Å và độ dài một liên kết đôi C = C là 1,34 Å.

Cần nhớ độ dài liên kết càng ngắn liên kết càng bền.

2. Bán kính liên kết

Từ các số liệu có thể thấy rằng độ dài liên kết d_{AB} xấp xỉ bằng $\frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB})$ với d_{AA}, d_{BB} là độ dài của liên kết A – A, B –B tương ứng. Chẳng hạn, coi A là Cl, B là C; đã biết d_{Cl-Cl} = 1,99Å, vậy $d_{C-Cl} = \frac{1}{2}(d_{C-C} + d_{Cl-Cl}) = \frac{1}{2}(1,54 + 1,99)$ Å, $d_{C-Cl} \approx 1,765$ Å. Trị số thực nghiệm cho biết là d_{C-Cl} = 1,766Å.

Do đó người ta coi $\frac{1}{2}d_{AA}$ *là bán kính liên kết hay bán kính cộng hoá trị r_A của nguyên tử A.*

Bảng VIII.4. Bán kính liên kết r của một số nguyên tố (theo Pauling; biểu thị bằng Å)

Nguyên tố / Liên kết	H	C	N	O	F	P	S	Cl	Br	I
Đơn	0,30	0,77	0,70	0,66	0,64	1,10	1,04	0,99	1,14	1,33
Đôi		0,67	0,60	0,56	0,60	1,00	0,94	0,89	1,04	1,23
Ba		0,60	0,55							

Độ dài liên kết H – H đo được bằng 0,74 Å nhưng ở bảng trên r_H = 0,30 Å chứ không phải $r_H = \frac{d_{HH}}{2}$ = 0,37 Å. Trị số r_H = 0,30 Å giúp cho việc dự đoán đúng hơn độ dài liên kết giữa H với nguyên tử của nguyên tố khác.

Khi hai nguyên tử A, B khác nhau về độ âm điện, độ dài liên kết d_{AB} đo được nhỏ hơn trị số tổng $(r_A + r_B)$.

Các trường hợp còn lại có thể dự đoán liên kết theo trị số độ dài

$$d_{AB} \approx (r_A + r_B). \qquad \text{(VIII.17)}$$

3.2. Góc liên kết

Góc liên kết là góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ một hạt nhân nguyên tử đi qua hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết với nguyên tử đó.

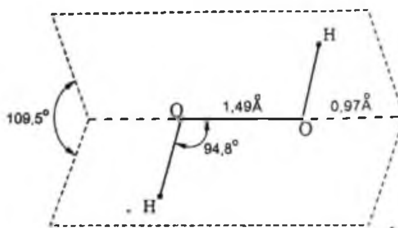
Các trường hợp điển hình về góc liên kết theo định nghĩa trên là:

– Phân tử thẳng, góc liên kết bằng 180^0 (2π); chẳng hạn C_2H_2, CO_2, ...

– Phân tử có góc, góc liên kết khác 180^0, chẳng hạn BF_3 hay C_2H_4 có góc 120^0; H_2O có góc $104,5^0$; ...

– Phân tử tứ diện, góc liên kết bằng $109^028'$, chẳng hạn CH_4, ...

Trong một số trường hợp, người ta chú ý đến góc được tạo ra từ 4 nguyên tử hay 2 mặt phẳng, là *góc nhị diện hay góc xoắn* (hay góc vặn). Hình VIII.3 mô tả phân tử H_2O_2 có góc nhị diện HOOH bằng $109,5^0$.



HÌNH VIII.3. Độ dài và góc liên kết của phân tử H_2O_2

3.3. Mô hình sự đẩy giữa các cặp electron vỏ hoá trị

1. Mở đầu

Giải thích và tiên đoán hình dạng, độ dài liên kết, góc liên kết của phân tử là một trong những vấn đề được quan tâm trong hoá học. Đã có một số thuyết giải quyết vấn đề trên. Chúng ta sẽ xét một thuyết thường được áp dụng là *mô hình sự đẩy giữa các cặp electron vỏ hoá trị, hay thuyết VSEPR*.[1]

Xét về nguyên tắc, lực tương tác giữa các hạt nhân và các electron trong phân tử *chủ yếu là tương tác tĩnh điện*.

Một cách đại cương, liên kết hoá học được chia thành hai dạng: liên kết ion, liên kết cộng hoá trị. Không có ranh giới rõ rệt giữa hai dạng liên kết này.

Ion vẫn được hình dung là hạt đối xứng cầu tích điện. Như vậy, lực tĩnh điện (hút hay đẩy) của mỗi ion là lực không định hướng, nghĩa là lực này tác dụng như nhau về mọi phía quanh ion đó. Liên kết ion được hình thành nhờ lực hút tĩnh điện của các ion tích điện trái dấu. Vậy, *về bản chất liên kết ion là liên kết không định hướng không gian*. Do đó, ở

---

[1] Thuyết này còn được gọi vắn tắt là thuyết tĩnh điện hoặc thuyết VSEPR (viết tắt của từ tiếng Anh: Valence Shell Electron Pair Repulsion). Để thuận lợi trong giảng dạy và học tập, chúng tôi đề nghị dùng thuyết VSEPR.

các điều kiện thường xét, các hợp chất ion không tồn tại riêng lẻ từng phân tử mà tồn tại dưới dạng mạng tinh thể. Vì vậy ta không dặt vấn đề xét hình dạng từng phân tử được tạo ra từ liên kết ion. Mạng tinh thể sẽ được xét ở phần sau.

Ta xét liên kết cộng hoá trị. Theo quan niệm thông thường, mỗi liên kết cộng hoá trị giữa hai nguyên tử được tạo thành nhờ *đôi electron liên kết* hay đôi electron dùng chung. Đôi e liên kết được phân bố trong khoảng không gian giữa hai hạt nhân nguyên tử tạo ra liên kết đó. Như vậy, trái với liên kết ion, *liên kết cộng hoá trị là liên kết có định hướng không gian.* Như vậy, mỗi *phân tử liên kết cộng hoá trị có hình dạng nhất định; hình dạng đó khác nhau ở các phân tử khác nhau.*

Từ cấu tạo nguyên tử, trừ nguyên tử hiđro, ở các nguyên tử khác sau khi góp chung e để tạo liên kết còn có e chưa liên kết hay e riêng. Chẳng hạn trong N ở NH_3. Chỉ xét vỏ hoá trị (lớp ngoài cùng) của N, ngoài 3 đôi e tạo liên kết với 3H, còn có 1 đôi e riêng. Dùng kí hiệu hai chấm (..) để chỉ đôi e đó, ta có công thức :NH_3 ($\ddot{N}H_3$, H_3N: hay NH_3). Có thể đưa ra kết luận khái quát:

Ở vỏ hoá trị của nguyên tử (trong phân tử liên kết cộng hoá trị) *có đôi e liên kết và đôi e riêng.*

Quy ước kí hiệu: trong phân tử AX_n, A là nguyên tử trung tâm, X là phối tử; n là số phối tử X có trong AX_n. Nếu ở A còn có m đôi e riêng, mỗi đôi được kí hiệu là E, lúc đó có kí hiệu AX_nE_m. Vấn đề đặt ra là sự phân bố không gian giữa A với X, với E như thế nào? Nói cách khác phân tử AX_nE_m có hình dạng ra sao? Mô hình sự đẩy giữa các cặp e vỏ hoá trị sẽ trả lời câu hỏi lí thú này.

Như đã đề cập ở §2 chương IV, để mô tả trạng thái chuyển động của 1 e trong nguyên tử ta dùng hàm ψ. Ở đây ta cũng dùng hàm sóng pxi, ψ, để mô tả trạng thái chuyển động của một đôi e. Bình phương môđun hàm pxi, $|\psi|^2$, cho biết mật độ xác suất tìm thấy đôi e này trong không gian giữa hai hạt nhân tham gia liên kết nếu đó là đôi e liên kết, hoặc quanh hạt nhân A nếu đó là đôi e riêng. Trị số $-e|\psi|^2$ tỉ lệ với độ dày hay thưa của mây e tại điểm được xét. Như vậy, để dễ hình dung, ta cũng dùng hình ảnh mây e để mô tả chuyển động của đôi e trong phân tử. Nói cách khác *mỗi cặp e có tương ứng một mây e.*

Người ta hình dung nguyên tử trung tâm A có hình dạng một quả cầu. Tâm của quả cầu là hạt nhân nguyên tử A, vỏ quả cầu là lớp e ngoài cùng hay lớp e hoá trị. *Mỗi mây e của một cặp e vỏ hoá trị chiếm một khoảng không gian trên mặt cầu đó.*

Như vậy, ở một mức độ nhất định, hình dạng của phân tử phụ thuộc vào khoảng không gian chiếm bởi mây e vỏ hoá trị của nguyên tử trung tâm A. Điều đó đồng nghĩa với sự khẳng định: *Hình dạng phân tử phụ thuộc chủ yếu vào sự phân bố các cặp e hay các mây e vỏ hoá trị của nguyên tử A.*

2. Mô hình sự đẩy giữa các cặp e vỏ hoá trị (VSEPR)

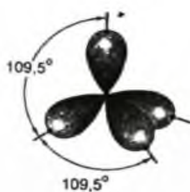
Để có sơ sở xét đoán sự phân bố mây e vỏ hoá trị, cần xác định quan hệ giữa các mây đó.

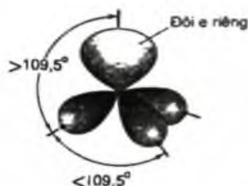
Lần đầu tiên vào năm 1940, Xich ·Uych, Poven đưa ra mô hình về quan hệ này; về sau các nhà bác học khác, trong đó có Gilexpi, bổ sung cho hoàn chỉnh hơn. Nội dung của mô hình VSEPR là:

Các cặp e vỏ hoá trị được phân bố cách nhau tới mức xa nhất có thể được để có lực đẩy nhỏ nhất giữa chúng.

Hình dạng phân tử được giải thích hay tiên đoán dựa vào mô hình trên được gọi là hình dạng theo mô hình sự đẩy giữa các cặp e vỏ hoá trị (VSEPR). Cần lưu ý ngay là mô hình trên là không áp dụng được cho các hợp chất phức của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp có vỏ hoá trị d.

Trước khi xét việc áp dụng mô hình trên, ta xét sự không tương đương giữa đôi e liên kết và đôi electron riêng. Đôi e liên kết chịu lực hút đồng thời của hai hạt nhân nguyên tử A và X tạo ra liên kết đó. Đôi e riêng chỉ chịu lực hút của hạt nhân A. Kết quả là đôi e riêng có mây e chiếm khoảng không gian rộng hơn khoảng không gian chiếm bởi mây e của đôi e liên kết. Hình VIII.4 sau đây minh họa sự không tương đương đó.





a) 4 đôi e liên kết tương đương nhau

(b) 1 đôi e riêng chiếm không gian rộng hơn 3 đôi e liên kết

HÌNH VIII.4. Sự không tương đương giữa đôi e riêng và đôi e liên kết ở vỏ hoá trị của nguyên tử trung tâm

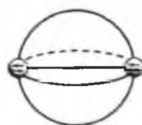
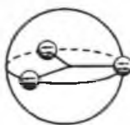
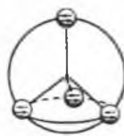
3. Hình dạng một số loại phân tử

Xét một số trường hợp cơ bản, chủ yếu có liên kết đơn.

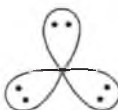
a. AX_n với n = 2 → 6

Nguyên tử trung tâm A không có đôi e riêng. Sự phân bố các đôi e liên kết dẫn đến hình dạng phân tử tương ứng trong mỗi trường hợp từ n = 2 đến n = 6 được biểu diễn trong các hình tương ứng từ VIII.5 đến VIII.9.

Sự phân bố các đôi e liên kết cách nhau xa nhất có thể được, để lực đẩy giữa chúng nhỏ nhất.

(a)


(b)

HÌNH VIII.5. n = 2 — *Đường thẳng*

HÌNH VIII.6. n = 3 — *Tam giác*

HÌNH VIII.7. n = 4 — *Tứ diện*

Trong mỗi hình trên có hai cách biểu diễn:

(a): Sự phân bố các mây e của các đôi e trên vỏ hoá trị (là vỏ hình cầu).

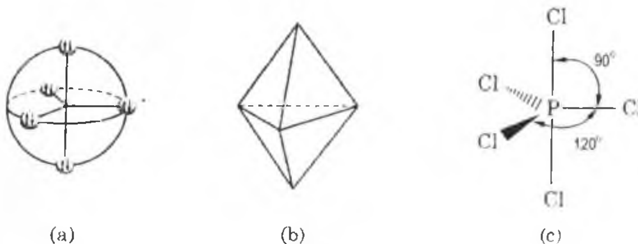
(b): Hình dạng không gian của phân tử. Cụ thể:

n = 2: hai đôi e được phân bố trên đường thẳng. *Phân tử thẳng*, như BeH_2. Góc liên kết XAX bằng 180° (hay π).

n = 3: ba đôi e được phân bố trên ba đỉnh của tam giác đều. Phân tử có hình *tam giác đều*, phẳng. Góc XAX bằng 120°. Ví dụ: BF_3, $AlCl_3$, ...

n = 4: bốn đôi e được phân bố ở bốn đỉnh tứ diện đều, tâm là A. Phân tử có hình ***tứ diện đều***. Góc XAX bằng 109°28'. Ví dụ: CH_4, NH_4^+, ...

Tiếp theo ta xét phân tử AX_n với n = 5



HÌNH VIII.8. n = 5

a) Sự phân bô 5 đôi e trên vỏ hoá trị mặt cầu

b) Hình lưỡng tháp tam giác được tạo ra từ sự phân bố 5 đôi e

c) Ví dụ minh hoạ: phân tử PCl_5 trong mặt phẳng có góc ClPCl bằng 120°

2 liên kết trục thẳng hàng, vuông góc với mặt phẳng trên nên góc ClPCl bằng 90°.

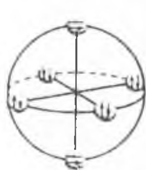
Theo mô hình VSEPR, năm đôi e được phân bố trên mặt cầu vỏ hoá trị như sau: Ba đôi cùng với hạt nhân A ở trong 1 mặt phẳng, ba đôi này ở ba đỉnh tam giác đều tâm A. Các liên kết được tạo ra trong mặt phẳng này được gọi là liên kết ngang. Hai đôi e còn lại được phân bố trên hai đầu của đoạn thẳng vuông góc với mặt phẳng tam giác đều tại A. Hai

đôi e này tạo ra hai ***liên kết trục***. Do sự phân bố đó nên độ dài liên kết ngang ngắn hơn độ dài liên kết trục. Hình VIII.8(a) mô tả sự sắp xếp đó.

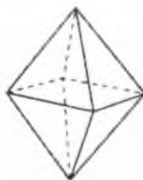
Kết quả sự sắp xếp trên đưa tới một ***lưỡng tháp tam giác*** đáy chung là tam giác đều tâm A, hai đỉnh là hai đôi e tạo ra hai liên kết trục. Hình VIII.8(b) mô tả lưỡng tháp tam giác trên.

Ví dụ minh hoạ trường hợp này là PCl_5 được nêu ra ở hình VIII.8(c). Liên kết ngang có độ dài bằng 202 pm, liên kết trục có độ dài bằng 214 pm.

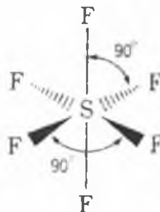
Tiếp theo ta xét phân tử AX_6.



(a)



(b)



(c)

HÌNH VIII.9. n = 6

a) Sự phân bố 6 đôi e trên mặt cầu vỏ hoá trị

b) Hình bát diện đều được tạo ra từ sự phân bố 6 đôi e

c) Ví dụ minh hoạ : phân tử SF_6

Sáu đôi e của phân tử này được phân bố trên vỏ hoá trị của nguyên tử A ở sáu đỉnh của một hình *bát diện đều* được chỉ ra ở hình VIII.9(a) và VIII.9(b). Trong trường hợp này không có sự phân biệt giữa liên kết ngang với liên kết trục về độ dài. Ví dụ minh hoạ của trường hợp này là phân tử SF_6. Trong phân tử này, góc giữa hai trục liên kết cạnh nhau bằng 90°.

Bảng VIII.4 tổng kết các trường hợp cơ bản vừa xét ở trên.

BẢNG VIII.4. Hình dạng không gian của các phân tử dạng AX_n với $n = 2 \rightarrow 6$.

Số đôi e	*Hình dạng không gian*	
2		Thẳng
3		Tam giác đều
4		Tứ diện đều
5		Lưỡng tháp tam giác
6		Bát diện đều

Bảng VIII.5 cung cấp thêm tư liệu để xét liên kết hoá học và hình dạng của một số phân tử.

Bảng VIII.5. Cấu hình e, số oxi hoá của một số nguyên tố

Nguyên tố	Cấu hình e	Trạng thái	Số oxi hoá	Hợp chất
P	[↑↓] [↑][↑][↑] [ ][ ][ ][ ][ ]	Cơ bản	–3; +3 ;	PH_3 ; PCl_3
	[↑] [↑][↑][↑] [↑][ ][ ][ ][ ]	Kích thích	+5	PCl_5 ; H_3PO_4
S	[↑↓] [↑↓][↑][↑] [ ][ ][ ][ ][ ]	Cơ bản	–2 ; 2	H_2S; SCl_2
	[↑↓] [↑][↑][↑] [↑][ ][ ][ ][ ]	Kích thích	+4	SF_4 ; SO_2
	[↑] [↑][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]	Kích thích	+6	SF_6 ; SO_3
Cl	[↑↓] [↑↓][↑↓][↑] [ ][ ][ ][ ][ ]	Cơ bản	–1; +1	HCl ; HOCl
	[↑↓] [↑↓][↑][↑] [↑][ ][ ][ ][ ]	Kích thích	+3	ClF_3 ; $HClO_2$
	[↑↓] [↑][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]	Kích thích	+5	ClF_5; $HClO_3$
	[↑] [↑][↑][↑] [↑][↑][↑][ ][ ]	Kích thích	+7	$HClO_4$
Xe	[↑↓] [↑↓][↑↓][↑↓] [ ][ ][ ][ ][ ]	Cơ bản	0	
	[↑↓] [↑↓][↑↓][↑] [↑][ ][ ][ ][ ]	Kích thích	+2	XeF_2
	[↑↓] [↑↓][↑][↑] [↑][↑][ ][ ][ ]	Kích thích	+4	XeF_4
	[↑↓] [↑][↑][↑] [↑][↑][↑][ ][ ]	Kích thích	+6	XeF_6; XeO_3
	[↑] [↑][↑][↑] [↑][↑][↑][↑][ ]	Kích thích	+8	XeO_4

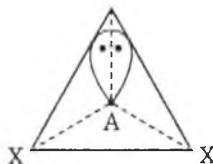
Trong thực tế ít gặp các phân tử dạng AX_n với $n \geq 7$.

b. AX_nE_m

Nguyên tử trung tâm A vừa có n đôi e liên kết, vừa có m đôi e riêng (kí hiệu là E). Ở đây cần lưu ý sự không tương đương giữa mây e của đôi liên kết với đôi riêng; cụ thể là đôi e riêng có mây chiếm khoảng không gian rộng hơn. Do đó hai trường hợp AX_n với AX_nE_m *có cùng số đôi e nhưng hình dạng hai phân tử đó không hoàn toàn giống nhau*. Xét một số trường hợp thường gặp:

* AX_2E:

Ba nguyên tử A, X, X không còn nằm trên cùng đường thẳng như trong trường hợp AX_2 (hình VIII.5). Lúc này phân tử có góc như được minh hoạ ở hình VIII.10. Đề nghị bạn đọc giải thích. Ví dụ: $SnCl_2^-$, góc ClSnCl ≈ 120°.



HÌNH VIII.10. Phân tử AX_2E không thẳng (phân tử có góc)

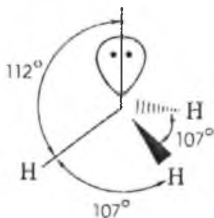
* AX_3E:

Nguyên tử trung tâm A có tổng cộng *4 đôi e* nhưng phân tử không có dạng tứ diện đều như AX_4 (CH_4) mà có hình *tháp tam giác*. Ví dụ điển hình là NH_3, góc HNH ≈ 107° (hình VIII.11).

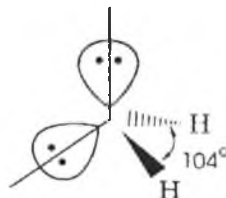
* AX_2E_2:

Nguyên tử trung tâm A cũng có 4 đôi e, nhưng do có 2 đôi e riêng nên hình dạng phân tử khác với AX_4 hay AX_3E. *Phân tử* này có góc gần với góc tứ diện.

Ví dụ: H_2O có góc HOH ≈ 104^0 (hình VIII.12).



HÌNH VIII.11. Tháp tam giác của phân tử NH_3 (dạng AX_3E)

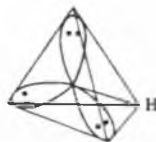


HÌNH VIII.12. Phân tử AX_2E_2 có góc (H_2O, $\widehat{HOH}$ ≈ 104°)

Bài tập áp dụng VIII.6

Dùng mô hình VSEPR hãy dự đoán hình dạng phân tử AXE_3 (ví dụ HF).

Trả lời: Nguyên tử trung tâm A có 4 đôi e, nhưng chỉ 1 đôi liên kết, 3 đôi không liên kết. Do đó hình học của phân tử phụ thuộc liên kết A – X. Đây là *phân tử thẳng*. Ví dụ: HF.



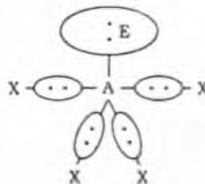
HF Phân tử thẳng

Xét các hệ mà *nguyên tử trung tâm A có 5 đôi e*.

Nếu AX_5 thì phân tử có hình lưỡng tháp tam giác (xem hình VIII.8).

Song sự có mặt của đôi e riêng sẽ làm biến dạng hình đó.

* AX_4E:



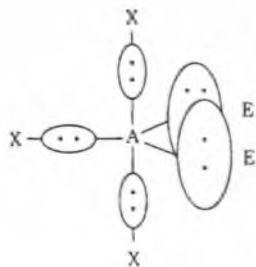
HÌNH VIII.13. Phân tử AX_4E có hình cái bập bênh

Sự phân bố E và 4 đôi e liên kết được mô tả như hình trên. Kết quả phân tử có *hình cái bập bênh*.

Ví dụ phân tử SF_4 ở hình VIII.13.

* AX_3E_2:

3 đôi e liên kết tạo 3 liên kết A – X: sự đẩy tương hỗ giữa 3 đôi e này với nhau và với 2 đôi e không liên kết (E), kết quả tạo ra *hình chữ T* như được minh hoạ ở hình VIII.14.



HÌNH VIII.14. Phân tử AX_3E_2 có hình chữ T

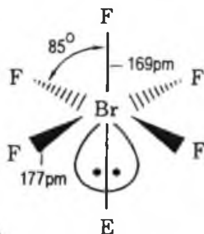
Ví dụ: ClF_3, $HClO_2$.

Ta xét trường hợp hệ trong đó nguyên tử trung tâm A có 6 đôi e.

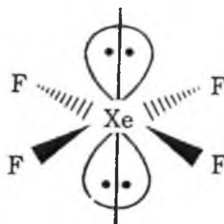
* AX_5E:

4 trong 5 đôi e liên kết được phân bố trong mặt phẳng: 1 đôi e liên kết còn lại được phân bố trên trục gần vuông góc với mặt phẳng trên. Do đó 5 đôi e liên

kết (hay phần AX_5) tạo ra hình *tháp vuông*. Trong cấu tạo này, liên kết ngang và liên kết trục không tương đương hình học. Chẳng hạn trong BF_5 (xem hình VIII.15), liên kết trục có độ dài 169 pm còn liên kết ngang có độ dài tới 177 pm (hãy giải thích !).



HÌNH VIII.15. Phân tử BrF_5 (dạng AX_5E) hình tháp vuông



HÌNH VIII.16. Phân tử XF_4 (dạng AX_4E_2) hình vuông phẳng

* AX_4E_2:

Theo mô hình VSEPR, 2 đôi e riêng (E) được phân bố trans so với 4 đôi e liên kết; mà 4 đôi e liên kết này được phân bố trong mặt phẳng tạo ra hình *vuông phẳng*. Ví dụ: phân tử XeF_4 ở hình VIII.16.

Trên đây ta đề cập những trường hợp điển hình.

Áp dụng mô hình VSEPR cũng giải thích được hình dạng của các hợp chất có liên kết bội (C_2H_2; C_2H_4; ...); Độ âm điện của các nguyên tử là phối tử cũng có ảnh hưởng đến hình dạng phân tử.

Hình dạng phân tử cũng gắn liền với tính chất hoá học của phân tử.

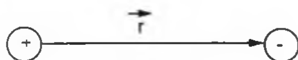
3.4. Momen lưỡng cực

Có sự liên hệ mật thiết giữa momen lưỡng cực với liên kết hoá học, cấu tạo, hình dạng của phân tử.

1. Momen lưỡng cực của phân tử

Phân tử bao gồm các hạt nhân mang điện tích dương (+) và electron mang điện tích âm (–). Trị số tổng cộng các điện tích dương đó bằng Q, điện tích âm bằng – Q. Vì phân tử trung hoà điện nên $Q = |-Q|$. Hai

trọng tâm của hai điện tích đó xác định vectơ $\vec{r}$, giả thiết $\vec{r}$ hướng từ Q đến – Q (hình VIII.17).



HÌNH VIII.17. Xác định chiều của vectơ vị trí $\vec{r}$ *giữa hai trung tâm điện tích của phân tử*

Momen lưỡng cực của phân tử, kí hiệu là $\vec{\mu}$, được định nghĩa như sau:

$$\vec{\mu} = Q\vec{r} \qquad \text{(VIII.18a)}$$

Như vậy momen lưỡng cực là một đại lượng vectơ, có chiều hướng từ điện tích dương (+) đến điện tích âm (–). Trị số hay độ lớn của $\vec{\mu}$ *được biểu thị theo biểu thức:*

$$\mu = Qr \qquad \text{(VIII.18b)}$$

Trong hệ SI, đơn vị của μ *là Cm (Culong. mét).*

Theo thói quen, người ta hay dùng đơn vị Đơbai, kí hiệu là D. Có liên hệ:

$$1D \approx 3{,}33.10^{-30}\ Cm.$$

Nếu phân tử có $\mu = 0$, ta *nói phân tử không phân cực*.

Chẳng hạn: H_2, CO_2, CH_4, C_6H_6, ...

Nếu phân tử có $\mu \neq 0$, ta nói *phân tử đó phân cực*. μ càng lớn phân tử phân cực càng nhiều.

Bảng VIII.6. Trị số momen lưỡng cực (theo D) của một số phân tử thường gặp

PHÂN TỬ	μ	PHÂN TỬ	μ
HCl	1.08	NH_3	1.47
HBr	0.79	NF_3	0.24
HI	0.38	C_2H_5OH	1.58
H_2O	1.84	C_6H_5Cl	1.53
H_2S	0.78	$C_6H_5NH_2$	1.60
SO_2	1,67	$C_6H_5NO_2$	3.90
NO_2	0.32	C_6H_5CN	4.14

Momen lưỡng cực của phân tử thường được xác định bằng thực nghiệm, chẳng hạn theo phương pháp đo hằng số điện môi hay phương pháp phổ vi sóng.

2. Momen liên kết

Đối với phân tử 2 nguyên tử như HCl, HI, momen lưỡng cực của phân tử cũng chính là momen lưỡng cực của liên kết giữa 2 nguyên tử H – Cl hay H – I.

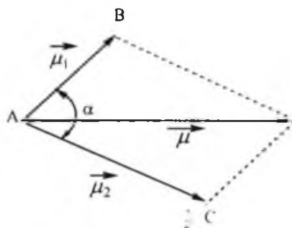
Đối với phân tử từ 3 nguyên tử trở lên, phải phân biệt momen lưỡng cực của liên kết với momen lưỡng cực của phân tử.

Momen lưỡng cực của liên kết được gọi tắt là momen liên kết.

Xét phân tử 3 nguyên tử ABC. Có hai liên kết A – B và A – C.

Hai momen liên kết tương ứng là $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$. Góc liên kết là α.

Momen lưỡng cực của phân tử là $\vec{\mu}$ có liên hệ với $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$ (hình VIII.18).



HÌNH VIII.18. Liên hệ giữa momen lưỡng cực của phân tử $\vec{\mu}$ với các momen liên kết $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$

Một cách rất gần đúng, áp dụng phương pháp cộng momen để tính momen lưỡng cực phân tử μ từ các momen liên kết $\vec{\mu}_1$, $\vec{\mu}_2$. Cần lưu ý đến chiều của momen liên kết. Chẳng hạn phân tử CO_2 là phân tử thẳng, lúc đó ta có:



Kết quả cộng momen $\mu = 0$.

Phép cộng momen áp dụng cho phân tử tứ diện CH_4 cũng cho kết quả thú vị. Tổng trị số 3 momen của 3 liên kết C – H bằng trị số nhưng ngược chiều momen liên kết của liên kết C – H còn lại. Kết quả cộng momen cho cả phân tử (CH_4 hay HCH_3) là $\mu = 0$.

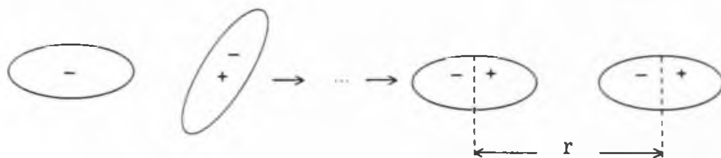
§4. TƯƠNG TÁC VAN ĐƠ VAN

Thực nghiệm cho biết: giữa các phân tử có tương tác không kèm theo sự chuyển electron, năng lượng rất nhỏ (khoảng vài $kJ.mol^{-1}$). Van đơ Van là người để tâm nhiều nhất nghiên cứu tương tác này. Theo ông, tương tác này có bản chất tĩnh điện, bao gồm cả lực hút và lực đẩy.

1.1. Ba thành phần của lực hút

1. Lực định hướng

Theo Kenxom, khi các phân tử bị phân cực ($\mu \neq 0$) tiến lại gần nhau, các đầu lưỡng cực trái dấu hút nhau, tạo ra sự định hướng tương đối giữa chúng sao cho hệ có năng lượng thấp, ở trạng thái bền.



HÌNH VIII.19. Sự định hướng của các lưỡng cực

Thế năng do lực định hướng tạo ra được tính theo hệ thức

$$U_{đ.h} = -\frac{2\mu^4}{3r^6kT} \qquad \text{(VIII.19)}$$

Trong đó: μ là momen lưỡng cực,

k: hằng số Bônxơman,

T: nhiệt độ (theo thang tuyệt đối Kenvin),

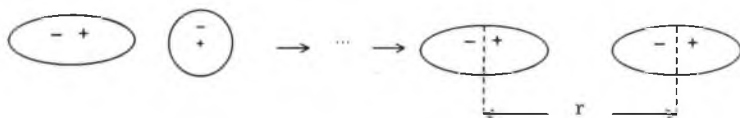
r: được xác định ở hình VIII.19.

Theo hệ thức trên, khi μ càng lớn thì lực định hướng có tác dụng càng mạnh.

2. Lực cảm ứng

Có thể hình dung một cách đơn giản sự xuất hiện lực cảm ứng như sau: Phân tử thứ nhất không bị phân cực ($\mu = 0$) ở cạnh phân tử thứ hai

phân cực ($\mu \neq 0$). Do tác dụng của điện trường tạo ra bởi lưỡng cực của phân tử thứ hai, phân tử thứ nhất cũng bị phân cực. Sự phân cực của phân tử thứ nhất được gọi là ***sự phân cực do cảm ứng***. Lúc đó các lưỡng cực lại có sự hút nhau bởi lực định hướng, trong trường hợp này gọi là lực cảm ứng.



HÌNH VIII.20. Sự phân cực do cảm ứng

Theo Đơbai, lực định hướng đó tạo ra một thế năng cảm ứng:

$$U_{c.ư} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^6} \qquad \text{(VIII.20)}$$

Trong đó: μ, r có ý nghĩa như trên;

α = hệ số phân cực. Trị số α của một số phân tử như sau: CO: $1{,}99 . 10^{-24}$cm^3; HI: $5{,}4 . 10^{-24}$cm^3; ...

Thực tế, lực cảm ứng thường rất nhỏ.

3. Lực khuếch tán

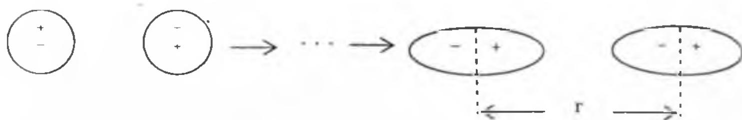
Lực này được Lơnđơn giải thích theo quan điểm Cơ học lượng tử: Trong phân tử, các electron chuyển động liên tục, các hạt nhân dao động quanh vị trí cân bằng. Có thời điểm, sự chuyển động và dao động đó làm lệch sự phân bố điện tích âm và dương khỏi vị trí cân bằng, làm xuất hiện lưỡng cực tạm thời. Các lưỡng cực này tương tác với nhau để tạo sự định hướng thuận lợi về năng lượng của hệ, như được minh hoạ ở hình (VIII.21). Thế năng tương ứng của tương tác này là:

$$U_{kt} = -\frac{3h\nu_o\alpha^2}{4r^6} \qquad \text{(VIII.21)}$$

Trong đó: α, r có ý nghĩa như trên,

h là hằng số Plăng,

ν_o là tần số dao động ứng với năng lượng điểm không của phân tử.



HÌNH VIII.21 Sự định hướng các lưỡng cực được tạo ra do khuếch tán

Tổng hợp lại, ta có thế năng tương ứng với các tương tác hút là:

$$U_{hút} = U_{d.h} + U_{c.ứ} + U_{k.t} = \frac{A}{r^6} \qquad \text{(VIII.22)}$$

Trong đó: $A = \frac{2\mu^4}{3kT} + 2\alpha\mu^2 + \frac{3}{4}h\nu_0\alpha^2$

Bảng số liệu sau đây giúp ta hình dung được tương quan giữa các giá trị $U_{d.h}$, $U_{c.ứ}$, $U_{k.t}$ của mỗi phân tử. Các trị số đó được biểu thị theo cùng một đơn vị năng lượng tự chọn.

Bảng VIII.7. Trị số các thành phần thế năng của một số phân tử

PHÂN TỬ / THẾ NĂNG	CO	HI	HBr	HCl	NH_3	H_2O	Ar
$-U_{d.h}$	0,003	0,35	6,2	18,6	84,0	190,0	0,0
$-U_{c.u}$	0,057	1,68	4,05	5,4	10,0	10,0	0,0
$-U_{k.t}$	67,5	382,0	176,0	105,0	93,0	47,0	52,0

4.2. Lực đẩy

Đồng thời với lực hút trên, giữa các phân tử luôn có lực đẩy. Thế năng tương ứng với lực đẩy đó được tính như sau:

$$U_{đẩy} = \frac{B}{r^n} \qquad \text{(VIII.23)}$$

Trong đó B, n là các hằng số. n có trị số từ 8 đến 16, thông thường có n = 12.

4.3. Bán kính Van đơ Van

Thế năng tổng cộng U được xác định từ hai thành phần trên:

$$U = U_{hút} + U_{đẩy} \quad \text{(VIII.24a)}$$

$$U = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \quad \text{(VIII.24b)}$$

Hình VIII.22 biểu diễn các đường cong thế năng đó.

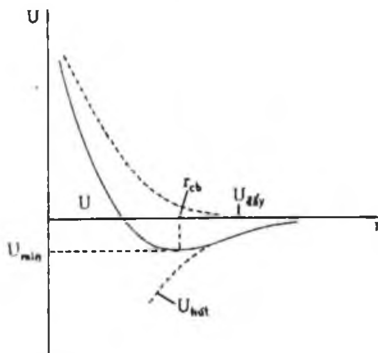
Ứng với cực tiểu, U_{min}, trên đường cong thế năng U, ta có trị số của r là r_{cb} mà

$$r_o = \frac{r_{cb}}{2} \quad \text{(VIII.25)}$$

r_o ứng với U_{min} nên được gọi là bán kính Van đơ Van.

Đối với các khí trơ, như Ar (agon), bán kính Van đơ Van r_0 mô tả khá chính xác cỡ của nguyên tử.

So với liên kết cộng hoá trị, U_{min} ở đây bé hơn nhiều. Điều đó cho thấy tương tác Van đơ Van là tương tác yếu, lực tương tác nhỏ. Tuy vậy lực Van đơ Van có mặt trong rất nhiều quá trình, chẳng hạn trong tương tác giữa các phân tử khí thực, trong sự ngưng tụ của các khí, trong liên kết của tinh thể phân tử, trong sự xuất hiện màu xanh khi cho iot tác dụng với hồ tinh bột, trong sự hấp phụ các khí, ...



HÌNH VIII.22. Sơ đồ đường cong thế năng và sự xuất hiện của bán kính Van đơ Van r_o

§5. LIÊN KẾT HIĐRO

5.1. Khái niệm, bản chất, phân loại

Thực nghiệm phát hiện ra một dạng liên kết được gọi là liên kết hiđro.

1. Khái niệm

Liên kết giữa một nguyên tử hiđro H (đang liên kết với một nguyên tử A âm điện mạnh) với một nguyên tử B| *âm điện mạnh có đôi electron riêng (kí hiệu là |), được gọi là liên kết hiđro.*

Khái niệm đó được minh hoạ như sau:



A – H .... B| (VIII.26)

Liên kết hiđro được biểu thị bằng nét chấm chấm ....

Chẳng hạn có liên kết hiđro trong HF lỏng



.... H – F ...... H – F .....

Ba nguyên tử A, H, B cùng ở trên một đường thẳng.

2. Bản chất

a) Khi H liên kết với nguyên tử âm điện mạnh như F, O, N thì liên kết đó bị phân cực mạnh tạo ra δ^+ ở H. H này trở nên linh động hơn. Khi ở gần một nguyên tử âm điện mạnh có đôi electron riêng, $H^{\delta+}$ liên kết với nguyên tử này.



$$..... :\ddot{\underset{..}{F}}^{\delta-}–H^{\delta+} \; :\ddot{\underset{..}{F}}^{\delta-}–H^{\delta+} .... \rightarrow .... F – H .... F – H ....$$

Vậy *liên kết hiđro có bản chất tương tác hút tĩnh điện* giữa $H^{\delta+}$ với nguyên tử âm điện mạnh có đôi e riêng.

Xét chi tiết hơn ta thấy, chính đôi e riêng của nguyên tử âm điện mạnh có vai trò đáng chú ý trong liên kết hiđro.

b) Liên kết hiđro là một liên kết yếu.

+) Về độ dài liên kết: liên kết hiđro có độ dài liên kết lớn hơn các liên kết thông thường. Chẳng hạn:

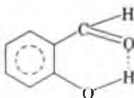
O – H .... O : 2,7 → 2,8Å ; O – H .... N : 2,8 → 2,9Å;

N – H .... F : 2,6Å ; N –H .... O: 2,8 → 2,9Å; ....

3. Phân loại: Có hai trường hợp:

a) Liên kết hiđro nội phân tử

Ở trường hợp này, liên kết hiđro được tạo ra trong cùng một phân tử. Chẳng hạn trong phân tử anđehit salixilic



b) Liên kết hiđro giữa các phân tử

Trong trường hợp này, $H^{\delta+}$ ở một phân tử liên kết với một nguyên tử âm điện mạnh B| ở phân tử bên cạnh.

Các phân tử này có thể của cùng một chất như trường hợp HF đã nêu trên, hay các phân tử của hai chất khác nhau, chẳng hạn:



Trường hợp này phổ biến hơn trường hợp trên.

5.2. Vai trò của liên kết hiđro

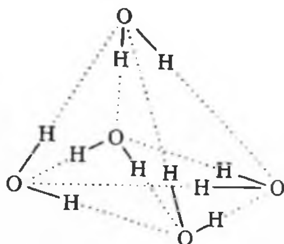
Một cách tổng quát, ta có thể đưa ra nhận xét: Liên kết hiđro làm thay đổi cấu trúc vật chất nên nó ảnh hưởng tới tính chất của các chất, tương tác giữa các chất.

1. Ảnh hưởng đến cấu trúc vật chất

a) Sự tạo thành tinh thể nước đá

Chúng ta đều biết nước đá rất cứng và lại nhẹ hơn nước lỏng.

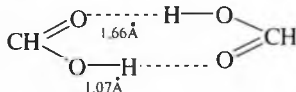
Nguồn gốc các tính chất dị thường đó của nước đá là do cấu trúc tứ diện đều của nó (hình VIII.23).



HÌNH VIII.23. Cấu tạo tứ diện của tinh thể nước đá (nét liền biểu thị liên kết thông thường, nét chấm chấm biểu thị liên kết hiđro)

b) Sự tạo thành đime của một số chất ở trạng thái lỏng, chẳng hạn các axit hữu cơ như HCOOH, CH_3COOH, ...

Trong các trường hợp vừa xét đều có liên kết hiđro giữa các phân tử.



HÌNH VIII.24. Sự đime hoá trong HCOOH lỏng (số liệu về độ dài liên kết được ghi trên liên kết tương ứng)

2. Ảnh hưởng đến tính chất vật lí

Các tính chất vật lí thường được đề cập là nhiệt độ sôi, nhiệt độ nóng chảy (hay nhiệt kèm theo các sự chuyển pha đó).

Xét sự bất thường về nhiệt độ của các cặp chất sau đây ở điều kiện tiêu chuẩn:

Chất	H_2O	H_2S ;	HF	HCl
$t_{sôi}$, °C	100	– 61	19,5	–85

Chỉ có thể giải thích sự khác biệt về nhiệt độ sôi giữa các cặp chất có thành phần hoá học tương tự nhau dựa vào liên kết hiđro.

3. Ảnh hưởng đến độ tan các chất

Các chất như NH_3, C_2H_5OH, CH_3COOH, ... tan rất mạnh trong H_2O. Liên kết hiđro giữa H_2O với từng chất đó đã làm cho các chất này tan dễ dàng vào nước.

TÓM TẮT CHƯƠNG VIII

1. Phân tử là một tập hợp các hạt nhân và electron được phân bố theo quy luật. Liên kết hoá học tạo ra phân tử từ các nguyên tử.

Một số tính chất (hay đặc trưng) chủ yếu của phân tử là:

– Năng lượng.

– Hình học (độ dài, góc liên kết, hình dạng).

– Sự phân bố electron (điện tích), tính chất điện, tính chất từ.

– Tính chất vật lí.

– Tính chất hoá học.

2. Năng lượng liên kết

– Năng lượng vừa đủ để phá vỡ một liên kết A – B chuyển A, B thành nguyên tử ở điều kiện xác định (thường là điều kiện chuẩn về áp suất 1 atm hay 1 bar, nhiệt độ 298K).

Kí hiệu D_{AB} hay E_{AB}

Ví dụ: $H_2 \rightarrow 2H$: $E_{H-H} = 436$ kJ.mol^{-1}

– Năng lượng liên kết trung bình được xét đến khi một phân tử có đồng thời từ 2 liên kết của cùng một (dạng/loại) liên kết.

Ví dụ: Trong CH_4 có 4 liên kết C – H, năng lượng liên kết trung bình của liên kết C – H này là 410 kJ.mol^{-1}.

(Xét chi tiết thấy 4 liên kết này có 4 trị số khác nhau)

– Năng lượng liên kết càng lớn, liên kết đó càng bền.

3. Hai dạng/loại liên kết chủ yếu

a. Quy tắc octet

Khi tạo liên kết hoá học, các nguyên tử có xu hướng đạt tới cấu hình lớp ngoài cùng bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e.

b. Liên kết cộng hoá trị

Trong nguyên tử được tạo ra từ nguyên tử các nguyên tố phi kim, liên kết hoá học giữa hai nguyên tử được thực hiện bởi cặp (đôi) e dùng

chung, nhờ đó mà mỗi nguyên tử đều có được cấu hình lớp ngoài cùng bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e.

Căn cứ vào vị trí đôi electron dùng chung, người ta chia ra liên kết cộng hoá trị phân cực và không phân cực.

Liên kết cộng hoá trị có tính định hướng trong không gian; có tính bão hoà.

Liên kết cộng hoá trị thường được tạo ra từ các nguyên tố phi kim.

c. *Liên kết ion*

Trong phản ứng hoá học xác định, các nguyên tử có xu hướng thu thêm e hay nhường bớt e để đạt tới cấu hình e bền vững của nguyên tử khí trơ với 8e. Các nguyên tử đó trở thành ion, chúng hút nhau tạo ra hợp chất có liên kết ion.

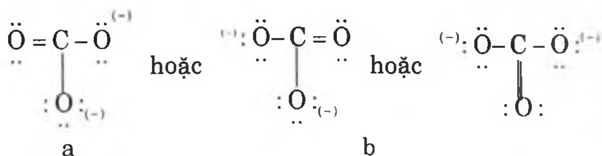
Lực liên kết của liên kết ion là lực hút tĩnh điện, lực này không có tính định hướng không gian. Do đó thực tế hợp chất ion tồn tại dưới dạng mạng tinh thể ion, việc viết công thức NaCl, $MgCl_2$, ... chỉ có tính quy ước.

Liên kết ion thường được tạo ra từ các nguyên tố phi kim (mạnh) với kim loại (mạnh).

4. Công thức cấu tạo Liuyxơ

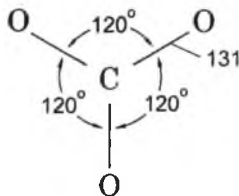
Quy ước *dùng một dấu chấm . để biểu thị một electron; hai dấu chấm : (hay..) hoặc một vạch – (hay |,|...) để chỉ một đôi electron trong nguyên tử hay phân tử. Công thức hoá học có dùng kí hiệu trên được gọi là công thức cấu tạo Liuyxơ (gọi tắt là công thức Liuyxơ).*

Ví dụ: CO_3^{2-} có công thức cấu tạo Liuyxơ là



a, b, c đều là cấu tạo Liuyxơ của CO_3^{2-}: đó là *cấu tạo cộng hưởng* (hay cấu tạo giới hạn).

Thực nghiệm cho biết CO_3^{2-} chỉ có một cấu tạo duy nhất như hình bên; góc OCO ≈ 120°, 3 liên kết C–O có độ dài bằng nhau, là 131 pm.



Người ta giả định rằng cấu tạo này là kết quả của sự "cộng hưởng" các cấu tạo giới hạn a, b, c ở trên.

Ở mỗi nguyên tử oxi trong CO_3^{2-} có một *điện tích giải toả* bằng $-\frac{2}{3}$ nên hệ bền.

5. Hình dạng (hay hình học) phân tử

a. Các đặc trưng của hình dạng phân tử

Độ dài của một liên kết trong phân tử là khoảng cách giữa hai hạt nhân nguyên tử tạo ra liên kết đó khi phân tử ở trạng thái năng lượng thấp nhất.

Người ta coi $\frac{1}{2}d_{AA}$ là bán kính liên kết hay bán kính cộng hoá trị r_A của nguyên tử A.

Chẳng hạn các halogen X_2 có d_{XX} của F_2 là 0,64; Cl_2 là 0,99; của Br_2 là 1,14 ; của I_2 là 1,33 (Å).

Góc liên kết là góc tạo bởi hai nửa đường thẳng xuất phát từ một hạt nhân nguyên tử đi qua hai hạt nhân của hai nguyên tử liên kết với nguyên tử đó.

Các trường hợp điển hình về góc liên kết theo định nghĩa trên là:

– Phân tử thẳng, góc liên kết bằng 180^0 (2π); chẳng hạn C_2H_2, CO_2, ...

– Phân tử có góc, góc liên kết khác 180^0, chẳng hạn BF_3 hay C_2H_4 có góc 120^0; H_2O có góc $104{,}5^0$; ...

– Phân tử tứ diện, góc liên kết bằng $109^028'$, chẳng hạn CH_4, ...

Trong một số trường hợp, người ta chú ý đến góc được tạo ra từ 4 nguyên tử hay 2 mặt phẳng, là ***góc nhị diện hay góc xoắn*** (hay góc vặn)..

b. Mô hình sự đẩy giữa các cặp electron vỏ hoá trị (mô hình VSEPR)

Ở vỏ hoá trị của nguyên tử (trong phân tử liên kết cộng hoá trị) *có đôi e liên kết và đôi e riêng.*

Quy ước kí hiệu: trong phân tử AX_n, A là nguyên tử trung tâm, X là phối tử; n là số phối tử X có trong AX_n. Nếu ở A còn có m đôi e riêng, mỗi đôi được kí hiệu là E, lúc đó có kí hiệu AX_nE_m.

Mỗi cặp e có tương ứng một mây e.

Người ta hình dung nguyên tử trung tâm A có hình dạng một quả cầu. Tâm của quả cầu là hạt nhân nguyên tử A, vỏ quả cầu là lớp e ngoài cùng hay lớp e hoá trị. ***Mỗi mây e của một cặp e vỏ hoá trị chiếm một khoảng không gian trên mặt cầu đó.***

Hình dạng phân tử phụ thuộc chủ yếu vào sự phân bố các cặp e hay các mây e vỏ hoá trị của nguyên tử A.

Nội dung của mô hình VSEPR là:

Các cặp e vỏ hoá trị được phân bố cách nhau tới mức xa nhất có thể được để có lực đẩy nhỏ nhất giữa chúng.

Cần lưu ý đôi e riêng có mây e rộng hơn mây e của đôi e liên kết.

Bảng VIII.4. Hình dạng không gian của các phân tử dạng AX_n với $n = 2 \rightarrow 6$.

Số đôi e	Hình dạng không gian	
2		Thẳng
3		Tam giác đều
4		Tứ diện đều
5		Lưỡng tháp tam giác
6		Bát diện đều

Trường hợp AX_nE_m: Dựa vào trường hợp AX_n ở trên và lưu ý sự không tương đương giữa mây e riêng với mây e liên kết.

6. Các tương tác yếu

Có hai loại tương tác thường được đề cập:

– Tương tác Van đơ Van;

– Liên kết hiđro (nội phân tử và giữa các phân tử).

BÀI TẬP

VIII.1. Thế nào là năng lượng liên kết? năng lượng liên kết trung bình? Hãy nêu ví dụ.

VIII.2. Thế nào là liên kết mạnh/yếu ? (bền/kém bền). Hãy cho biết quy luật liên hệ giữa năng lượng với mức độ mạnh/yếu của liên kết.

VIII.3. Xét một cách khái quát, có thể có những dạng liên kết hoá học nào?

VIII.4. Hãy cho biết nội dung quy tắc octet và ví dụ minh hoạ.

VIII.5. Áp dụng thuyết Liuyxơ giải thích sự hình thành liên kết hoá học trong mỗi phân tử sau : N_2, Cl_2, H_2O, NCl_3, NH_3.

VIII.6. Có những loại liên kết cộng hoá trị nào? Hãy cho biết đặc điểm của liên kết cộng hoá trị.

VIII.7. Thế nào là liên kết ion? Hãy cho biết các đặc điểm của liên kết ion.

VIII.8. Hãy viết công thức kinh nghiệm của mỗi hợp chất được tạo thành từ halogen với kim loại từ Mg đến Ba trong nhóm chính thứ 2. Áp dụng quy tắc octet, giải thích sự hình thành liên kết trong mỗi hợp chất đó.

VIII.9. Thế nào là công thức Liuyxơ của một công thức hoá học? Hãy nêu ví dụ cụ thể.

VIII.10. Thế nào là đôi e liên kết? đôi e riêng? nguyên tử trung tâm? phối tử? Hãy nêu ví dụ cụ thể.

VIII.11. Lõi nguyên tử là gì? Thế nào là điện tích lõi, điện tích hình thức ở một nguyên tử? Hãy nêu ví dụ và trình bày cách xác định từng điện tích đó.

VIII.12. Hãy viết cấu tạo Liuyxơ, công thức cộng hưởng, điện tích trên mỗi nguyên tử oxi, bậc liên kết ở mỗi công thức sau đây: a) SO_4^{2-}, b) PO_4^{3-}.

VIII.13. Xét các nội dung tương tự ở bài VIII.12* cho C_6H_6. Hãy cho biết sự giải toả e thể hiện ở mỗi công thức đó như thế nào?

VIII.14. Hãy cho biết cách xác định độ dài liên kết, bán kính cộng hoá trị của một nguyên tử.

VIII.15. Dùng số liệu bảng VIII.2 hãy dự đoán độ dài mỗi liên kết trong axit monoclo axetic $ClCH_2COOH$.

VIII.16. Thế nào là góc (hoá trị) của một phân tử. Hãy nêu ví dụ.

VIII.17. Có bao nhiêu đôi e riêng, đôi e liên kết ở vỏ hoá trị của N, O, F trong NH_3, H_2O, HF? Hãy chỉ rõ các đôi e đó trong cấu tạo Liuyxơ của mỗi chất.

VIII.18. Hãy cho biết nội dung của mô hình (hay thuyết) sự đẩy giữa các cặp e vỏ hoá trị (VSEPR). Hình dạng phân tử được quyết định bởi yếu tố nào là chủ yếu? Tại sao?

VIII.19. Hãy giải thích và minh họa sự không tương đương giữa mây e của đôi e liên kết và đôi e riêng. Sự không tương đương đó có ảnh hưởng hay không đến hình dạng phân tử?

VIII.20. Hãy cho biết hình dạng của mỗi phân tử sau đây (có ví dụ cụ thể kèm theo): AX_n, ($n = 2 \rightarrow 6$).

VIII.21. Thế nào là liên kết trục? Liên kết ngang? Sự khác nhau về độ dài các liên kết đó xuất hiện trong trường hợp nào? Tại sao?

VIII.22. Hãy cho biết hình dạng của mỗi phân tử sau (có giải thích chi tiết dựa vào mô hình VSEPR): a) $SnCl_2$; b) NH_3 ; c) H_2O ; d) HF ; e) SF_4 ; f) ClF_3 ; g) BrF_5 ; h) XeF_4.

VIII.23. Hãy vẽ ba dạng hình học có thể có của mỗi công thức $SnCl_5^-$, $SnCl_6^-$. Dùng thuyết VSEPR để dự đoán dạng hình học nào là thích hợp hơn trong ba dạng đó. (Trích: Đề thi chính thức (bài số 6) của kì thi Olempic Hoá học Quốc tế lần thứ 30 tại Membơn Ôxtrâylia ngày 9/7/1998).

VIII.24. Momen lưỡng cực của phân tử là gì? Momen đó được biểu thị theo đơn vị nào?

VIII.25. Thế nào là momen liên kết? Hãy cho biết liên hệ giữa momen liên kết với momen lưỡng cực của phân tử.

VIII.26. Hãy nêu dẫn chứng về sự liên hệ giữa trị số μ với hình dạng phân tử.

VIII.27. Hãy cho biết biểu thức của thế năng tương tác hút của từng thành phần và tổng cộng trong tương tác Van đơ Van.

VIII.28. a) Phân tử đơn chất hay hợp chất có đồng thời cả ba thành phần lực hút ứng với ba thế năng đã nêu ở trên?

b) bán kính Van đơ Van là gì? Nêu vai trò của lực Van đơ Van.

VIII.29. Liên kết hiđro là gì? Hãy cho biết bản chất của liên kết đó. Có những trường hợp nào của liên kết hiđro? Hãy nêu ví dụ cụ thể.

VIII.30. Hãy cho biết vai trò của liên kết hiđro.

Chương IX

THUYẾT LIÊN KẾT HOÁ TRỊ (THUYẾT VB)

Mở đầu

Một trong số ít thuyết về liên kết hoá học được áp dụng tương đối rộng rãi hiện nay, đặc biệt là trong giảng dạy, là thuyết liên kết hoá trị. Nhà hoá học Mĩ hai lần được giải Noben, L. Pauling, là một trong số các nhà khoa học có công xây dựng và phát triển thuyết này.

Ưu điểm cơ bản của thuyết là mô hình tương đối đơn giản, dễ nhớ, dễ vận dụng, đặc biệt là giải thích thành công các hình dạng cơ bản của phân tử.

Về nhận thức luận, cần lưu ý tính kế thừa và phát triển trong việc xây dựng học thuyết khoa học. Thuyết VB này tổng kết các thành tựu chủ yếu của một số thuyết trước đó, nhưng vẫn chưa được đầy đủ nên sẽ có thuyết tiếp theo được xây dựng.

Mục tiêu

Về nội dung :

1. Luận điểm cơ bản của thuyết VB.
2. Các thuyết trong phạm vi thuyết VB, đặc biệt là thuyết spin về hoá trị và thuyết lai hoá.
3. Sơ đồ hoá trị là một cách biểu diễn công thức cấu tạo theo thuyết VB.

Về phương pháp :

Vẫn chú trọng phương pháp tiên đề : Nắm vững các kiến thức cơ bản và vận dụng, đặc biệt trong giảng dạy Hoá học phổ thông.

Sự áp dụng Cơ học lượng tử và hoá học cho phép hiểu sâu hơn. đúng hơn về bản chất của liên kết hoá học và cấu tạo phân tử. Sự áp dụng đó dựa vào việc giải phương trình Srôđingơ để tìm hàm sóng ψ và trị riêng năng lượng E tương ứng của toán tử Hamintơn của hệ $\hat{H}$:

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{(IX.1)}$$

Như chúng ta đã biết, về nguyên tắc, phương trình vi phân tuyến tính cấp 2 này chỉ giải được chính xác cho các hệ đơn giản. Một trong những sự gần đúng cơ bản được dùng để giải (IX.1) cho các hệ phức tạp là sự gần đúng Bocnơ – Ôpenhaimơ. Một điểm cơ bản nữa phải nhớ là hàm sóng toàn phần (hàm obitan spin) tương ứng với hàm ψ trong (IX.1) phải là hàm sóng phản đối xứng.

Theo tiến trình lịch sử, sự áp dụng ban đầu Cơ học lượng tử vào hoá học dẫn đến sự ra đời thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB[1]); tiếp đến là thuyết obitan phân tử (thuyết MO).

Chương này dành cho việc xem xét một cách đại cương các vấn đề chính của thuyết liên kết hoá trị.

Hailơ[2], Lơnđơn là các tác giả có công đầu việc xây dựng thuyết VB ngay từ 1927. Về sau Xlâytơ, đặc biệt Pauling có nhiều đóng góp cho sự phát triển của thuyết VB.

Tuy còn đơn giản và phải áp dụng nhiều sự gần đúng, ưu điểm chính của thuyết VB là có tính trực quan cao, dễ hiểu. Do đó thuyết VB được dùng rộng rãi trong học tập, giảng dạy, đặc biệt ở mức đại cương.

---

[1] Thuyết VB là viết tắt của từ tiếng Anh : Valence Bond theory, cũng có tác giả dùng từ "phương pháp VB" vì theo tiếng Anh : Valence Bond method. Có lẽ dùng "thuyết" phù hợp hơn.

[2] Có tác giả phiên âm là Hetlơ.

§1. CÁC LUẬN ĐIỂM CƠ SỞ

Có thể trình bày một cách khái quát các cơ sở của thuyết VB trong ba điểm sau đây :

1. Một cách gần đúng, *coi cấu tạo e của nguyên tử vẫn được bảo toàn khi hình thành phân tử* từ nguyên tử, nghĩa là trong phân tử vẫn có sự chuyển động của e trong AO. Tuy nhiên khi *2 AO hoá trị của 2 nguyên tử xen phủ nhau tạo liên kết hoá học thì vùng xen phủ đó là chung cho cả 2 nguyên tử.*

2. *Mỗi liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử được đảm bảo bởi 2e spin đối song* mà trong trường hợp chung, trước khi tham gia liên kết, mỗi e đó là e độc thân trong một AO hoá trị của một nguyên tử. Mỗi liên kết hoá học được tạo thành đó là một liên kết 2 tâm (2 nguyên tử).

Liên kết đó không thể hình thành từ 1e (thiếu e) hoặc từ 3e trở lên (tính bão hoà của liên kết cộng hoá trị).

Chẳng hạn, theo thuyết VB này, không thể có hệ H_2^+ (1e) hoặc H_2^- (3e).

3. Sự xen phủ giữa 2AO có 2e của 2 nguyên tử càng mạnh thì liên kết được tạo ra càng bền (nguyên lí xen phủ cực đại).

Liên kết hoá học được phân bố theo phương có khả năng lớn về sự xen phủ 2AO (thuyết hoá trị định hướng).

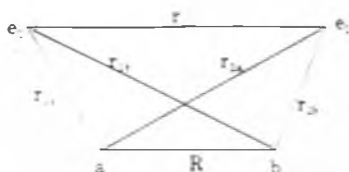
Mỗi luận điểm trên đều có vị trí xác định trong nội dung của thuyết VB. Tuy nhiên, luận điểm 2 được coi là luận điểm chủ đạo. Do đó *thuyết VB* còn được gọi là *thuyết cặp e*.

§2. XÉT SƠ LƯỢC PHƯƠNG PHÁP HAILƠ – LƠNĐƠN GIẢI BÀI TOÁN H_2

Lần đầu tiên Hailơ và Lơnđơn áp dụng Cơ học lượng tử giải được bài toán H_2. Thành công này tạo cơ sở cho việc xây dựng thuyết VB. Chúng ta hãy xét một cách đại cương vấn đề này.

2.1. Các nội dung chính

1. Mô hình của hệ



HÌNH IX.1. Mô hình phân tử H_2

Hệ gồm 2 nguyên tử H, mỗi nguyên tử có 1 hạt nhân, 1e. Kí hiệu :

Hạt nhân là a, b;

e là 1, 2 (vậy e_1, e_2);

R : khoảng cách 2 hạt nhân;

r_{12} : khoảng cách 2e;

r_{a1} : khoảng cách từ hạt nhân a đến e_1. Trong hệ có 4 khoảng cách thuộc dạng này như được chỉ ra trên hình IX.1

2. Toán tử Hamintơn

Dùng hệ đơn vị nguyên tử (đvnt) ta có biểu thức của $\hat{H}$ như sau

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{1}{r_{a1}} - \frac{1}{r_{b1}} - \frac{1}{r_{b2}} - \frac{1}{r_{a2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \qquad \text{(IX.2)}$$

Trong đó : 2 số hạng đầu là 2 động năng của 2e.

4 số hạng tiếp theo là 4 thế năng hút giữa hạt nhân với e.

$\frac{1}{r_{12}}$ là số hạng đẩy của thế năng tương tác giữa 2e.

$\frac{1}{R}$ là số hạng đẩy của thế năng tương tác 2 hạt nhân.

Chú ý hai số hạng cuối có dấu + ngược với dấu các số hạng trước.

3. Hàm sóng

a. Hàm không gian

H có cấu hình e là $1s^1$. Do đó ta kí hiệu AO ứng với nguyên tử a là φ_a, AO ứng với nguyên tử b là φ_b.

– Các hàm tích : $\Phi_1 = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$ (IX.3a)

$\Phi_2 = \varphi_a(2)\varphi_b(1)$ (IX.4a)

Theo quy ước : AO viết trước ứng với e_1, tiếp theo là e_2,... ta có thể viết gọn hơn các hàm tích đó :

$$\Phi_1 = \varphi_a\, \varphi_b \qquad \text{(IX.3b)}$$

$$\Phi_2 = \varphi_b\, \varphi_a \qquad \text{(IX.4b)}$$

+ Tổ hợp các hàm tích đó : $\psi_+ = \psi_s = C_+(\Phi_1 + \Phi_2)$ (IX.5)

$$\psi_- = \psi_A = C_-\,(\Phi_1 - \Phi_2) \qquad \text{(IX.6)}$$

(IX.5) là hàm không gian đối xứng. (IX.6) là hàm không gian phản đối xứng.

b. Hàm sóng spin

Hệ có 2e nên có các hàm spin α, β. Từ 2 hàm này ta tạo ra được 4 hàm spin tổ hợp, trong đó có :

1 hàm phản đối xứng $\dfrac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$ (IX.7)

Hàm này mô tả trạng thái spin 2e đối song, ↑↓ hay ↓↑ (IX.8)

Ba hàm còn lại là các hàm spin đối xứng, mô tả trạng thái spin 2e song song, ↑↑ hay ↓↓. (IX.9)

c. Hàm sóng toàn phần hay hàm obitan Ψ

Hàm Ψ này phải là hàm phản đối xứng. Kết hợp các hàm không gian ψ_+, ψ_- với 4 hàm spin tổ hợp sẽ thu được 4 hàm Ψ phản đôi xứng này.

4. Phương trình Srôđingơ

Về nguyên tắc phải viết : $\hat{H}\,\psi = E\psi$ (IX.10)

Tuy nhiên, do $\hat{H}$ chỉ tác dụng vào phần không gian của ψ nên

$$\hat{H}\,\psi_\pm = E_\pm\,\psi_\pm \qquad \text{(IX.11)}$$

Tiếp tục giải phương trình vi phân tuyến tính cấp 2 (IX.11).

5. Kết quả

a. Thu được đồng thời 2 kết quả[1] là hàm sóng và năng lượng.

Cụ thể :

Hàm sóng ψ_+ theo (IX.5) có tương ứng $E_+ = 2E_H + \dfrac{Q' + A'}{1 + S^2}$ (IX.12)

---

[1] Để tránh nhầm nên không dùng từ "nghiệm".

Hàm sóng ψ_- theo (IX.6) có tương ứng $E_- = 2E_H + \dfrac{Q'-A'}{1-S^2}$ (IX.13)

Trong đó :

E_H là năng lượng của 1 H cô lập.

Q' là tích phân Culong. Q' ứng với phần năng lượng tương tác Culong.

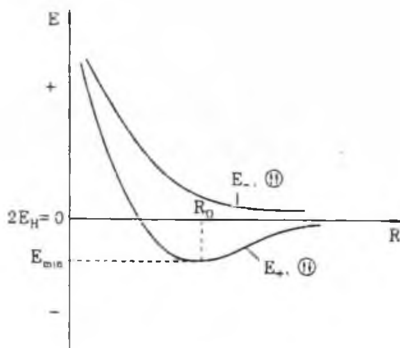
A' là tích phân trao đổi. A' ứng với phần năng lượng chỉ xuất hiện khi xét hệ theo quan niệm của Cơ học lượng tử.

$$Q',\ A' \text{ đều âm: } |Q'| < |A'| \qquad \text{(IX.14)}$$

b. Ý nghĩa của kết quả

S là tích phân xen phủ đã biết, $0 \le S \le 1$.

+ Năng lượng : Từ các biểu thức trên, ta có các đường cong năng lượng tương ứng như ở hình IX.2.



Hình IX.2. Đường cong năng lượng E_+, E_- theo lời giải phương trình (IX.11) của Hailơ, Lơndơn

Từ hình trên ta thấy :

– Đường E_- : nằm ở phần +, $E_- > 0$, không có cực tiểu chứng tỏ không có sự hình thành phân tử H_2 (trạng thái spin của 2e là song song, ↑↑).

– Đường E_+ : có cực tiểu, $E_{min} < 0$ tại $R = R_0$. E_{min} là năng lượng được giải phóng khi 2 nguyên tử H tiến đến khoảng cách R_0 thì H_2 được hình thành. Vậy :

$E_{H_2} = -E_{min}$ là năng lượng liên kết của H_2;

$R = R_0$ là độ dài liên kết của H_2 ứng với 2e có spin đối song (↑↓ hay ↓↑).

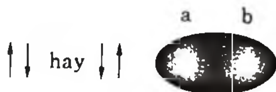
Kết quả tính được đó của Hailơ và Lơnđơn đạt 60% kết quả đo được từ thực nghiệm. Đây là một trong những thành tựu to lớn của khoa học vào những năm đầu của thế kỉ XX.

+ Hàm sóng : Theo tiên đề về hàm sóng (xem chương III), xét mật độ xác suất tương ứng với mỗi hàm sóng thu được, ta có :

Ứng với ψ_+ theo (IX.5) ta có $|\Psi_+|^2 = \Phi_1 + \Phi_2 + 2\Phi_1\Phi_2$ (IX.15)

Ứng với ψ_- theo (IX.6) ta có $|\Psi_-|^2 = \Phi_1 + \Phi_2 - 2\Phi_1\Phi_2$ (IX.16)

Hai kết quả đó được biểu diễn trong 2 hình sau đây :



HÌNH IX.3. Đường biểu diễn hàm (IX.15)



HÌNH IX.4. Đường biểu diễn hàm (IX.16)

Từ hình (IX.3) ta thấy, ở vùng giữa 2 hạt nhân a, b mật độ e tăng lên, đạt tới giá trị lớn nhất $2\phi_1\phi_2$. Sự tăng mật độ e này có tác dụng làm giảm lực đẩy giữa 2 hạt nhân nên chúng tiến lại gần nhau, liên kết hoá học hình thành. *Vậy hàm sóng ψ_+ mô tả liên kết hoá học trong H_2.*

Trái lại, từ hình (IX.4) ta thấy ở khu vực giữa 2 hạt nhân a, b mật độ e giảm tới 0, hai hạt nhân đẩy nhau ra xa vô hạn, liên kết hoá học không được hình thành.

c. Kết luận

Lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ H_2 theo phương pháp Hailơ – Lơnđơn cho kết quả hàm sóng ψ_+ mô tả liên kết ứng với năng lượng E_+.

2.2. Sự cải tiến phương pháp Hailơ – Lơnđơn

Hàm φ_+ mới chỉ kể đến cấu hình e của phân tử H_2 là $1s_a^1\ 1s_b^1$ nên người ta gọi ψ_+ là hàm đồng cực.

Khi kể thêm các cấu hình phân cực $1s_a^2\ 1s_b^0, 1s_a^0\ 1s_b^2$, vì các cấu hình này góp phần rất nhỏ trong cấu hình thực của hệ H_2, hàm sóng được cải tiến nên sự tính phân tử H_2 thu được kết quả rất gần với kết quả thực nghiệm.

§3. THUYẾT LAI HOÁ

Một trong các căn cứ để xây dựng thuyết VB là kết quả giải bài toán H_2 của Hailơ – Lơnđơn. H_2 là trường hợp đơn giản nhất vì nguyên tử H chỉ có AO hoá trị 1s.

Để có được sự lí giải phù hợp thực nghiệm cho các phân tử phức tạp, bắt buộc phải mở rộng tới các AO hoá trị ns, np,... mà $n \geq 2$. Thuyết lai hoá nhằm giải quyết vấn đề đó.

3.1. Khái niệm

1. Lai hoá là gì?

Lai hoá là sự tổ hợp tuyến tính các AO hoá trị nguyên chất (hay thuần khiết) chỉ có số lượng tử l khác nhau của cùng một nguyên tử tạo ra các AO mới có cùng năng lượng.

2. Một số đặc điểm

a. Điều kiện để các AO hoá trị tham gia lai hoá được là phải có năng lượng gần nhau.

b. Số AO lai hoá thu được bằng tổng số các AO tham gia tổ hợp tuyến tính.

c. Các AO lai hoá là các AO suy biến, nghĩa là các AO có cùng năng lượng.

d. Đặc điểm hình học của AO lai hoá là có một đầu (hay một phần) nở rộng còn đầu kia bị thu hẹp[1].

---

[1] Hai phần đó cách nhau bởi một mặt nút.

Sự định hướng các AO lai hoá trong không gian tương ứng với sự phân bố không gian xác định các electron.

Lai hoá là khái niệm thuần tuý toán học. Về nguyên tắc, các AO tham gia tổ hợp (tức là các AO hoá trị nguyên chất hay thuần khiết) là các nghiệm của phương trình Srôđingơ, là hàm riêng của toán tử Hamintơn của hệ $\hat{H}$; vậy theo nguyên lí chồng chất trạng thái (chương III), tổ hợp tuyến tính của các hàm đó cũng là nghiệm của phương trình Srôđingơ.

Lai hoá là một khái niệm giả định được dùng để giải thích các kết quả thực nghiệm.

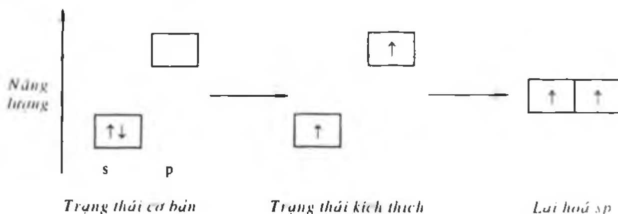
3.2. Một số dạng lai hoá chủ yếu

Thực tế thường xét hợp chất của các nguyên tố chu kì 2. Các AO hoá trị của mỗi nguyên tử của nguyên tố chu kì 2 là 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Để viết cho gọn, kí hiệu vắn tắt các AO đó là s, x, y, z. Ta sẽ xét các dạng lai hoá có các AO hoá trị này tham gia.

1. Lai hoá sp

a. Lai hoá sp là lai hoá trong đó AO–s tổ hợp tuyến tính với 1 AO–p (thường dùng AO–z) tạo ra 2 AO lai hoá sp.

b. Có thể hình dung quá trình lai hoá đó xảy ra như sau :

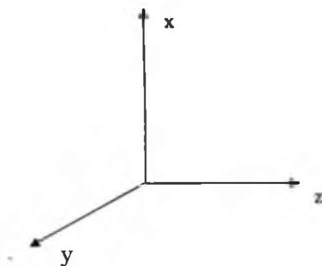


Hình IX.5. Sơ đồ biểu diễn quá trình lai hoá sp

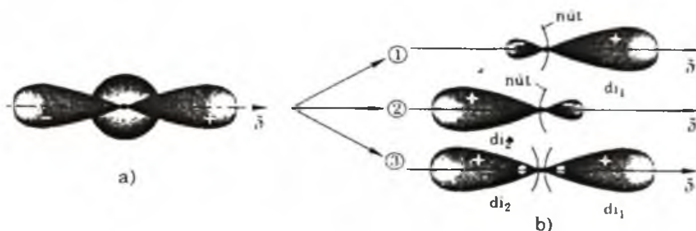
c. Xét hình dạng và sự phân bố không gian các AO lai hoá sp.

+ Hệ toạ độ biểu thị 3 AO–x, y, z được chỉ ra trên hình IV.6.

+ AO–z có đối xứng trên trục z. AO–s có đối xứng cầu. Tổ hợp tuyến tính 2AO đó tạo ra 2 AO mới cùng nằm trên trục z ; mỗi AO mới này có phần mở rộng, phần bị thu hẹp. Hình IV.7 biểu diễn các liên hệ đó.



HÌNH IX.6. Hệ toạ độ của 3AO : x, y, z



HÌNH IX.7. Hình dạng và sự phân bố các AO lai hoá sp

a) AO–s lai hoá với AO–z

b) AO lai hoá thu được :

① AO lai hoá sp thứ nhất. di_1

② AO lai hoá sp thứ hai. di_2

③ Cả 2 AO di_1, di_2 đồng thời được đặt trên cùng đường thẳng (trục z).

Như vậy, cả 2 AO lai hoá sp đều nằm trên cùng một đường thẳng : trục z (hình IV.7b③). Do đó người ta gọi *lai hoá sp là lai hoá thẳng, kí hiệu là di. Vậy ta có 2 AO lai hoá sp là di_1, di_2*[1]. Góc giữa 2 trục 2 AO–sp là 180°.

---

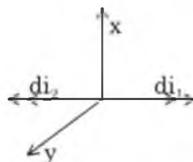
[1] Các obitan lai hoá sp theo tiếng Anh được viết là digonal sp - orbitals. Chúng tôi dùng *di* mà không dùng *d* để tránh nhầm với AO-d.

d. Biểu thức của 2 AO lai hoá sp

là : $di_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + z)$ (IX.17)

$di_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - z)$ (IX.18)

e. Biểu diễn cả 4 AO, gồm 2 AO–sp, AO–x, AO–y của nguyên tử trên cùng hệ toạ độ như ở hình IV.8 (chú ý đối chiếu với hình IV.6).



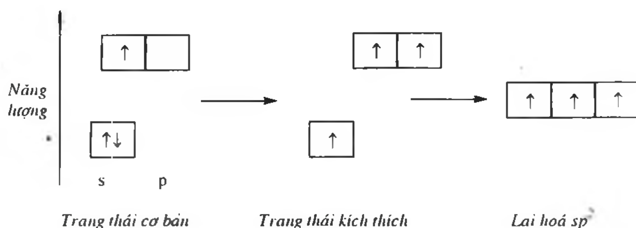
HÌNH IX.8. Bốn AO của nguyên tử

f. Lai hoá sp được dùng để giải thích liên kết hoá học trong phân tử BeH_2, C_2H_2 (ankin).

2. Lai hoá sp²

a. Lai hoá sp² là lai hoá trong đó AO–s tổ hợp tuyến tính với 2 AO–p (thường chọn là AO–x, AO–y) tạo ra 3 AO mới có cùng năng lượng.

b. Hình dung quá trình lai hoá đó như sau :



HÌNH IX.9. Sơ đồ biểu diễn quá trình lai hoá sp²

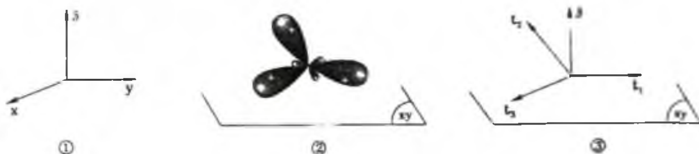
c. Hình dạng, phân bố không gian các AO lai hoá sp²

+ Tương tự như AO lai hoá sp, AO–sp² cũng bị biến dạng so với AO cơ bản, có phần mở rộng và phần bị thu hẹp.

+ Sự định hướng các AO trong không gian được mô tả trong hình IV.10[1].

---

[1] Từ tiếng Anh của "các AO lai hoá sp²" là trigonal sp² - orbitals. Do đó người ta kí hiệu vắn tắt AO này là t, kèm theo số thứ tự : t_1, t_2, t_3.



HÌNH IX.10. Sự phân bố không gian các AO

① 3 AO hoá trị x, y, z

② và AO lai hoá sp^2 là t_1, t_2, t_3 (ở ③ có thêm AO–z)

Trong hình IV.10.③ , ba AO – sp^2 cùng nằm trong một mặt phẳng, góc tạo bởi hai trục của hai AO cạnh nhau là 120°. Do đó lai hoá sp^2 được gọi là lai hoá tam giác. Kí hiệu AO–sp^2 là t. kèm theo số thứ tự : t_1, t_2, t_3.

d. Biểu thức của mỗi AO lai hoá trên là :

$$t_1 = \sqrt{1/3}\ s + \sqrt{2/3}\ y \qquad \text{(IX.19)}$$

$$t_2 = \sqrt{1/3}\ s - \sqrt{1/6}\ y + \sqrt{1/2}\ x \qquad \text{(IX.20)}$$

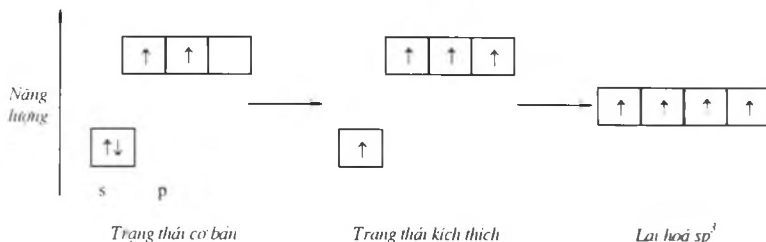
$$t_3 = \sqrt{1/3}\ s - \sqrt{1/6}\ y - \sqrt{1/2}\ x \qquad \text{(IX.21)}$$

e. Lai hoá sp^2 được áp dụng để giải thích liên kết hoá học trong các anken C_nH_{2n} ($n \geq 2$), benzen C_6H_6,...

3. Lai hoá sp^3

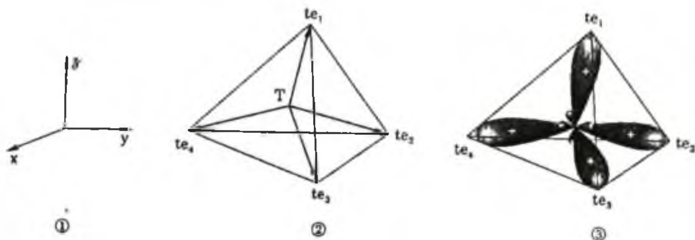
***a.** Lai hoá trong đó AO–s tổ hợp tuyến tính với 3 AO–p tạo ra 4 AO mới có cùng năng lượng được gọi là lai hoá sp^3.*

b. Có thể hình dung quá trình lai hoá sp^3 như sau :



HÌNH IX.11. Sơ đồ biểu diễn quá trình lai hoá sp^3

c. Hình dạng của mỗi AO lai hoá sp^3 cũng tương tự hình dạng AO lai hoá sp, sp^2 vừa xét. 4 AO – sp^3 *hướng ra 4 đỉnh của tứ diện đều mà tâm của tứ diện* là nguyên tử (chính xác là *hạt nhân nguyên tử*) có các AO lai hoá. Do đó lai hoá sp^3 được gọi là lai hoá tứ diện[1]. AO– sp^3 được kí hiệu là te. Vậy ta có 4 AO–sp^3 là te_1, te_2, te_3, te_4. Hình IV.12. minh hoạ sự phân bố không gian 4 AO–sp^3.



HÌNH IX.12. Sự phân bố không gian các AO – sp^3
① Quy ước hệ trục toạ độ
② và ③ Sự định hướng của 4 AO – sp^3

Góc ở đỉnh T của tứ diện đều bằng 109°29'. Cụ thể là :

$$\widehat{te_1Tte_2} \equiv \widehat{te_2Tte_3} \equiv \widehat{te_3Tte_4} \equiv \widehat{te_4Tte_1} \equiv 109°29' \quad (IX.22)$$

d. Biểu thức của mỗi AO–sp^3 là :

$$te_1 = \frac{1}{2}(s - x - y + z) \quad (IX.23)$$

$$te_2 = \frac{1}{2}(s - x + y - z) \quad (IX.24)$$

$$te_3 = \frac{1}{2}(s + x + y + z) \quad (IX.25)$$

$$te_4 = \frac{1}{2}(s + x - y - z) \quad (IX.26)$$

(Nếu chọn hệ toạ độ khác với việc chọn ở đây, các biểu thức trên sẽ khác).

---

[1] Theo tiếng Anh, các AO-sp^3 là tetrahedral sp^3-orbitals. Do đó người ta kí hiệu tắt AO- sp^3 là te.

e. Lai hoá sp^3 được áp dụng để giải thích liên kết hoá học trong các ankan C_nH_{2n+2} ($n \geq 1$), điển hình là trong CH_4. Ngoài ra nó cũng được áp dụng trong các trường hợp khác nhau ở H_2O ; NH_4^+ ;...

Trên đây là ba dạng lai hoá thường được đề cập. Còn có các dạng lai hoá có AO–d tham gia (xem chương XI).

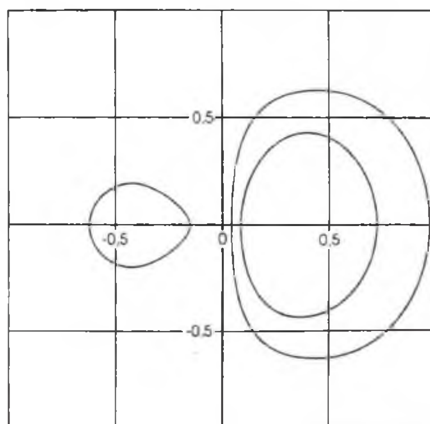
Bài tập áp dụng IX.1

Hãy cho biết đặc điểm về hình học (hình dạng, góc) trong mỗi dạng lai hoá sp, sp^2, sp^3.

Trả lời : Ta có thể tổng kết đặc điểm về hình học của các dạng lai hoá trong bảng sau :

LAI HOÁ	ĐẶC ĐIỂM VỀ HÌNH HỌC	
	HÌNH DẠNG	GÓC
sp (lai hoá thẳng)	Đường thẳng	180^0
sp^2 (lai hoá tam giác)	Phẳng, tam giác đều	120^0
sp^3 (lai hoá tứ diện)	Tứ diện đều	$109^029' \approx 109,5^0$

Thực tế hình dạng AO lai hoá sp^3 phải được vẽ như hình dưới đây. Tuy nhiên, để thuận lợi hơn trong việc mô tả sự xen phủ các AO tạo liên kết nên hình đó được vẽ biến dạng như ta đã dùng ở trên.



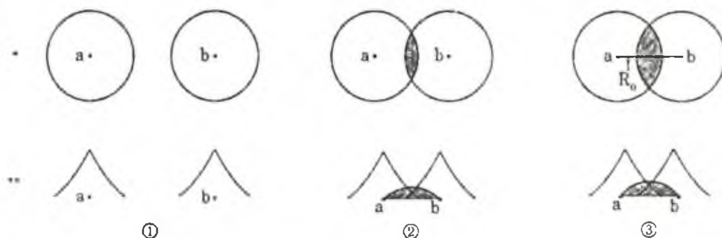
§4. NGUYÊN LÍ XEN PHỦ CỰC ĐẠI
THUYẾT HOÁ TRỊ ĐỊNH HƯỚNG

Đây là những phần rất quan trọng trong nội dung của thuyết VB. giúp mở rộng khả năng áp dụng thuyết VB giải thích được các kết quả thực nghiệm.

4.1. Nguyên lí xen phủ cực đại

1. Mở đầu

Như đề cập ở trên, theo quan niệm của thuyết VB, liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử hình thành được là do sự xen phủ 2 AO hoá trị, mỗi AO có 1 e độc thân[1]. Có thể hình dung rõ hơn điều đó khi xét một số giai đoạn trong sự hình thành phân tử H_2 từ 2 nguyên tử H.



Hình IX.13. Hình dung sự tạo thành liên kết trong H_2 từ 2H

* : 2 nguyên tử H ở các giai đoạn ;

** : 2 hàm sóng (2 AO) của 2 H ở các giai đoạn tương ứng

① Khi 2 nguyên tử H ở xa nhau.

② 2 nguyên tử tiến lại gần nhau, có sự xen phủ 2 AO nhưng chưa tới mức tạo ra liên kết đủ bền.

③ 2 nguyên tử tiến lại gần nhau, khoảng cách 2 hạt nhân là R_0, sự xen phủ đủ mạnh, tạo liên kết đủ bền ; phân tử H_2 được hình thành và tồn tại.

---

[1] Nói "sự xen phủ 2 AO" cũng tương đương với việc nói "sự xen phủ 2 mây e", nhưng chỉ là cách nói giả định cho dễ hình dung.

Như vậy ta có thể kết luận : **mức độ xen phủ 2 AO hay 2 mây e của 2 nguyên tử tham gia liên kết là đặc trưng cho độ bền của liên kết.** ***Liên kết hoá học được tạo ra càng bền nếu sự xen phủ 2 AO càng mạnh.***

2. Nguyên lí xen phủ cực đại

Liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử sẽ được phân bố theo phương nào mà ở đó có sự xen phủ lớn nhất (cực đại) của 2 AO tham gia liên kết (2 mây electron của 2 AO tham gia liên kết).

Bài tập áp dụng IX.2

Từ bảng VIII.1 ta có trị số năng lượng liên kết của một số liên kết như sau (theo $kJ.mol^{-1}$) : F – F : 158 ; Cl – Cl : 243 ; H – H : 436.

1) Giả thiết trong sự hình thành liên kết có sự xen phủ :


H_2 : 2 AO–1s : F_2 : 2 AO–$2p_z$: Cl_2 : 2 AO–$3p_z$

Hãy dùng hình ảnh tương tự hình ảnh ở * trong hình IV.13 ③ để mô tả mức độ xen phủ các AO tạo liên kết trong 3 phân tử đó.

2) Trị số năng lượng liên kết và sự mô tả ở 1) gợi ý việc xếp thứ tự hoạt động của các phân tử trên. Hãy đưa ra sự sắp xếp đó.

Trả lời :

1) Kí hiệu khoảng không gian có sự xen phủ 2 AO để tạo liên kết trong H_2 là S_1, trong F_2 là S_2, trong Cl_2 là S_3. Ta có :

$$S_1 > S_3 > S_2 \text{ (đề nghị bạn đọc vẽ hình)}$$

2) Từ kết quả trên cho thấy thứ tự mức độ hoạt động hoá học (xét ở cùng điều kiện như nhau) là :

$$F_2 > Cl_2 > H_2$$

Nguyên nhân : Năng lượng liên kết càng bé (thấp), phân tử càng kém bền, liên kết càng dễ bị cắt đứt, tạo ra nguyên tử có độ hoạt động thuận lợi hơn phân tử.

4.2. Thuyết hoá trị định hướng

1. Nội dung

Sự định hướng hoá trị của nguyên tử tham gia liên kết thể hiện ở sự có trị số xác định của góc liên kết (góc hoá trị) trong phân tử nhiều nguyên tử.

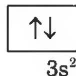
2. Một số áp dụng

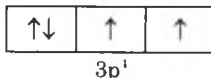
Góc liên kết (góc hoá trị) là một trong số các tính chất phân tử được thực nghiệm phát hiện. Dựa vào thuyết hoá trị định hướng ta có thể giải thích được kết quả đó.

a. Phân tử H_2S

+ Thực nghiệm cho biết, trong H_2S có góc HSH ≈ 92^0.

+ Ta biết S có cấu hình e là [Ne] $3s^2$ $3p^4$. Như vậy S có 6e hoá trị phân bố trong 4 AO :





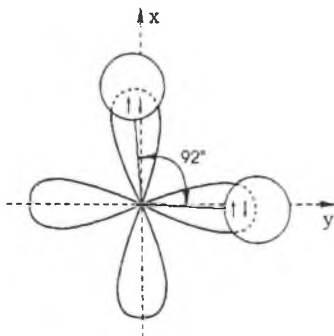
$3s^2$ $3p^4$

H có $1s^1$.

Theo thuyết VB, 2e độc thân của S đã tạo với 2e của 2 nguyên tử H 2 liên kết S – H. 2 AO có 2 e độc thân này (chẳng hạn đó là AO–$3p_x$, AO–$3p_y$) có trục vuông góc nhau, tức là góc giữa hai trục của 2 AO đó là 90^0. Vì AO–s có đối xứng cầu nên vùng có sự xen phủ của 1 AO–s với 1 AO–3p sẽ phân bố trên trục của AO–3p tương ứng. Điều này có nghĩa là thông thường góc của phân tử H_2S, tức HSH bằng 90^0. Tuy nhiên hai vùng có mật độ e cao ở cạnh nhau sẽ có sự đẩy nhau. Sự đẩy này làm cho góc HSH mở rộng ra.

Kết quả là góc đó bằng 92^0 như kết quả thực nghiệm.

Hình IV.14 minh hoạ kết quả trên.



HÌNH IX.14. Góc liên kết trong H_2S theo thuyết hóa trị định hướng

Đường —— là ứng với góc 90°

Đường _____ là ứng với góc 92°

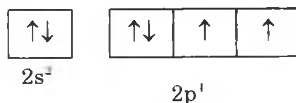
+ Cùng ở phân nhóm chính thứ 6 với S còn có Se, Te đều tạo hợp chất với H_2 có góc tương tự trên, cụ thể là H_2Se có góc HSeH ≈ 91^0, H_2Te có góc HTeH ≈ 90^0.

b. H_2O

+ Thực nghiệm thu được

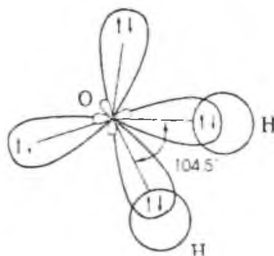
$\widehat{HOH} \approx 104.5^0$

+ O cùng ở nhóm chính thứ 6 với S. Các e hoá trị và các AO tương ứng:



Rõ ràng ở đây không thể cho rằng O dùng 2 AO–p nguyên chất để xen phủ với 2 AO–1s của 2 H như trong H_2S được vì trị số góc thực nghiệm thu được 104.5^0 lớn hơn góc lí thuyết 90^0 rất nhiều.

+ Theo số liệu ở trên, chẳng hạn trong bài tập áp dụng IX.1, góc tứ diện là $109^0 29'$ rất gần với trị số $104^0 28'$. Do đó người ta giả định rằng O trong H_2O ở trạng thái lai hoá sp^3. Trong 4 AO–sp^3 có 2AO mà mỗi AO có 2 e (1 đôi) được gọi là đôi e riêng của O, 2 AO–sp^3 còn lại thì mỗi AO chỉ có 1e. Theo thuyết VB, để tạo 2 liên kết O – H cần có sự xen phủ 2 AO–1s của H với 2 AO–sp^3 mà mỗi AO mới có 1e. Vậy thì góc liên kết (góc hoá trị) HOH phải đúng bằng góc tứ diện là $109^0 29'$. Người ta cho rằng 2 AO–sp^3 có 2 đôi e riêng tạo ra 2 vùng có mật độ e cao, sẽ đẩy nhau. Sự đẩy này làm hẹp góc tạo bởi 2 trục của 2 AO–sp^3 còn lại, kết quả ta quan sát được góc đó là 104.5^0 (xem hình IX.15).



Hình IX.15. Góc liên kết trong H_2O theo thuyết hoá trị định hướng

Như vậy, mặc dù còn rất định tính, thuyết hoá trị định hướng đã giải thích được kết quả thực nghiệm về góc liên kết của H_2O.

§5. LIÊN KẾT XICH MA, LIÊN KẾT PI. SƠ ĐỒ HOÁ TRỊ SỰ CHỒNG CHẤT SƠ ĐỒ HOÁ TRỊ

5.1. Liên kết xichma, liên kết pi

1. Mở đầu

Phần này dành để xét việc áp dụng thuyết VB giải thích sự hình thành các liên kết cụ thể, rất quan trọng trong hoá học.

Trước hết ta thống nhất một số khái niệm.

Theo thuyết VB, liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử được hình thành do sự xen phủ 2 AO hoá trị của hai nguyên tử đó. Như đã được chỉ rõ trong nguyên lí xen phủ cực đại và thuyết hoá trị định hướng, vùng xen phủ các AO, tức liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử phải được phân bố có định hướng, nghĩa là theo trục xác định, gọi là *trục liên kết ;* hay ở vùng được giới hạn bởi mặt phẳng, gọi là *mặt phẳng liên kết.*

Để sự xen phủ các AO dẫn đến sự tạo thành liên kết hoá học, có 3 điều kiện cần được thoả mãn đồng thời:

+ Các AO tham gia xen phủ phải có năng lượng xấp xỉ với nhau (hay gần nhau về năng lượng).

+ Các AO đó phải phù hợp nhau về tính đối xứng.

Chẳng hạn chỉ có thể xen phủ 2 AO–p_x với nhau, không thể có sự xen phủ 1 AO–p_x với 1 AO–p_y vì trục 2 AO này vuông góc với nhau.

+ Độ xen phủ giữa 2 AO đó phải đủ lớn. Về mặt định hướng, mức độ xen phủ này được biểu thị bằng tích phân xen phủ S mà ta đã đề cập ở trên.

2. Liên kết xichma

a. Khái niệm

Liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử mà vùng xen phủ 2 AO được phân bố dọc đường nối tâm 2 hạt nhân của 2 nguyên tử đó, được gọi là liên kết xich ma, kí hiệu là σ.

Đường nối tâm 2 hạt nhân được gọi là *trục liên kết σ.*

Trục này nằm trong mặt phẳng được gọi là *mặt phẳng σ.*

b. Đặc điểm

+ Liên kết xichma là liên kết bền (xem bảng VIII.1).

+ Đặc điểm quan trọng là: có tính ***đối xứng với trục liên kết***, có nghĩa là các nguyên tử (hay nhóm nguyên tử) có thể quay tự do quanh trục liên kết mà không ảnh hưởng đến liên kết (vị trí tương đối của các AO và do đó năng lượng tương tác không thay đổi).

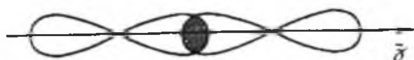
c. Những AO nào có thể xen phủ tạo liên kết σ?

+ AO–s: – 2 AO–s với nhau (xem * hình IX.13 ③, phân tử H_2)

– 1 AO–s với 1 trong các AO sẽ đề cập sau đây.

+ AO–p_z: Về nguyên tắc có thể lấy AO–p bất kì, tuy nhiên có quy ước dùng AO–p_z.

– 2 AO–p_z với nhau. Chẳng hạn, xét Cl_2 như trong hình IX.16.



HÌNH IX.16. Xen phủ 2 AO–p_z tạo liên kết trong Cl_2

– 1 AO–p_z với 1 AO–s hay với 1 AO – lai hoá.

+ AO lai hoá: sp, sp^2, sp^3

– 2 AO lai hoá với nhau (xem C_2H_4 ở phần sau).

– 1 AO lai hoá với 1 AO–s hay với 1 AO–p.

3. Liên kết pi

a. Khái niệm

Liên kết được tạo ra từ sự xen phủ 2 AO–p nguyên chất của 2 nguyên tử tham gia liên kết (thường là AO–p_x hay là AO–p_y) *mà mặt phẳng chứa liên kết này vuông góc với trục liên kết σ giữa 2 nguyên tử đó, được gọi là liên kết pi, kí hiệu là π*

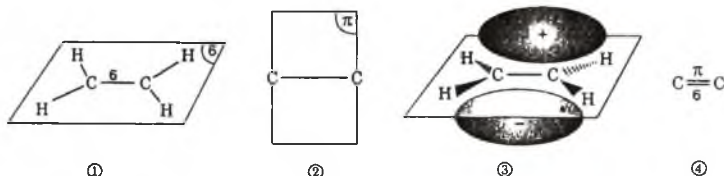
Mặt phẳng chứa liên kết pi được gọi là *mặt phẳng π*

Nếu lưu ý đến dấu của AO–p, ta thấy trong sự xen phủ 2 AO–p tạo liên kết π hình thành 2 phần: phần (+) được tạo ra từ sự xen phủ 2 phần (+) của 2 AO–p đang

xét; tương tự, ta có phần (–). Mặt phẳng phân cách 2 phần đó là mặt phẳng nút của liên kết π. Mặt phẳng nút đó chính là mặt phẳng σ giữa 2 nguyên tử đang xét. Như vậy, nếu ta dùng khái niệm mặt phẳng π để chỉ 1 liên kết π thì cần nhớ mặt phẳng π này bị cắt làm 2 phần bởi mặt phẳng nút: một phần là (+) và phần kia là (–).

Hãy xét sự hình thành liên kết π trong C_2H_4.

Thực nghiệm cho biết trong C_2H_4 có $\widehat{HCC} = 120^0$. Để giải thích được số liệu này, ta phải giả thiết C trong C_2H_4 có lai hoá sp^2. Như vậy ở mỗi C có 3 AO–sp^2 ; 2 trong 3 AO–sp^2 này xen phủ với 2 AO–s của 2 H tạo ra 2 liên kết σ; 1 AO–sp^2 còn lại xen phủ với 1 AO–sp^2 của C kia. Kết quả có 5 liên kết σ cùng nằm trong 1 mặt phẳng, đó là mặt phẳng σ (hình IX.17 ①). Ở mỗi C còn 1 AO–p_z nguyên chất. Trục của AO–p_z này vuông góc với mặt phẳng σ, nghĩa là vuông góc với trục liên kết σ giữa 2C. 2 AO–p_z của 2 C xen phủ nhau tạo ra 1 liên kết mà mặt phẳng chứa liên kết này vuông góc với trục liên kết σ nói trên. Liên kết mới này chính là liên kết π giữa 2 C (hình IX.17 ②).



HÌNH IX.17. Mô tả hệ các liên kết σ, π trong C_2H_4

① Hệ các liên kết σ và mặt phẳng σ.

② Mặt phẳng liên kết π.

③ Phần + và – của vùng xen phủ 2 AO–p_z tạo liên kết π ở 2 phía của mặt phẳng σ, cũng là mặt nút của liên kết π.

④ Liên kết đôi giữa 2 C trong C_2H_4.

Phần + và – của vùng xen phủ 2 AO–p_z tạo liên kết π đó được phân bố về 2 phía của mặt phẳng σ (là mặt phẳng nút) (hình IX.17 ③).

Như vậy, giữa 2 C trong C_2H_4 có *1 liên kết σ và 1 liên kết π*, tức là có *1 liên kết đôi giữa 2 C* đó (hình IX.17 ④).

Từ số liệu bảng VIII.1 (hay bài tập áp dụng IX.12*) ta thấy ***liên kết đôi C = C bền hơn liên kết đơn C – C***, nhưng không phải bền gấp đôi!

Trong các đồng đẳng của etilen (dãy anken C_nH_{2n} (n ≥ 2)) có liên kết đôi C = C.

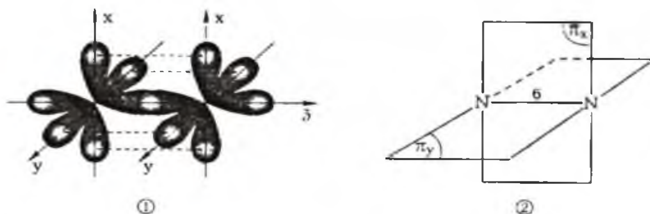
Có trường hợp trong phân tử có tới 2 liên kết π giữa 2 nguyên tử, như N_2.

Để giải thích liên kết hoá học trong N_2 theo thuyết VB. ta dùng 3 AO hoá trị của mỗi nguyên tử là $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

2 AO – $2p_z$ xen phủ tạo 1 liên kết σ giữa 2 nguyên tử N ;

2 AO – $2p_x$ xen phủ tạo 1 liên kết π. kí hiệu là π_x ;

2 AO – $2p_y$ xen phủ tạo 1 liên kết π là π_y. 2 liên kết này ở trong 2 mặt phẳng π_x, π_y vuông góc với nhau và vuông góc với mặt phẳng σ : σ cũng chính là mặt nút của 2 mặt phẳng π đó. Ta nói trong N_2 có liên kết ba, N ≡ N.



HÌNH IX.18. Sự hình thành các liên kết trong N_2

① Sự xen phủ các cặp AO–p để tạo các liên kết σ, π

② 2 mặt phẳng liên kết π và liên kết σ trong N_2

Bài tập áp dụng IX.3

Thực nghiệm cho biết trong C_2H_2 có $\widehat{HCC}$ = 180°.

Hãy giải thích kết quả đó dựa vào thuyết VB.

Trả lời: Giả thiết C trong C_2H_2 lai hoá sp.

Vậy mỗi C có 2 AO–sp tạo được 2 liên kết σ với 1 H và C kia. Mặt phẳng liên kết σ chứa 3 liên kết nằm trên cùng 1 đường thẳng: H – C – C – H.

Mỗi C còn lại 2 AO–p (là p_x, p_y). Từng đôi một, các AO đó xen phủ tạo liên kết π_x, π_y. Vậy trong C_2H_2 có liên kết ba giữa 2 C, do đó có thể biểu diễn công thức C_2H_2 theo thuyết VB như sau:



$$H - C \equiv C - H \text{ ; Góc } \widehat{HCC} = 180^0.$$

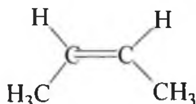
(Đề nghị bạn đọc vẽ hình tương tự với N_2).

Liên kết π được tạo ra từ 2 AO–p nguyên chất, mỗi AO đó có trục vuông góc với trục liên kết σ tại mỗi nguyên tử tương ứng ; mà mỗi nguyên tử đó được coi như một đầu hay một bên của liên kết σ. Do đó liên kết π còn được gọi là liên kết bên hay liên kết biên ; *sự xen phủ 2 AO–p tạo liên kết π được gọi là sự xen phủ bên hay xen phủ biên.*

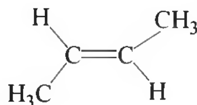
b. Đặc điểm

+ *Các AO–p tạo liên kết π không đối xứng với trục liên kết σ mà chỉ đối xứng qua mặt phẳng σ. Do đó liên kết π cản trở sự quay của các nguyên tử quanh trục liên kết σ,* vì sự quay tự do đó của các nguyên tử hay nhóm nguyên tử sẽ vi phạm sự xen phủ cực đại, tức làm thay đổi năng lượng tương tác giữa các obitan. Nói cách khác, các nguyên tử hay nhóm nguyên tử bị cố định so với liên kết π (hay so với mặt phẳng liên kết π). Điều này dẫn đến sự xuất hiện đồng phân hình học (cis, trans) của các hợp chất mà trong đó có liên kết π và có các nguyên tử hay nhóm nguyên tử khác nhau.

Chẳng hạn : $CH_3 - CH = CH - CH_3$ có 2 đồng phân hình học.



(dạng cis)



(dạng trans)

+ Liên kết π kém bền, dễ bị phân cực nên các hợp chất chứa liên kết π có khả năng phản ứng cao hơn.

Phụ thuộc vào tính chất đối xứng, các AO–d có thể xen phủ tạo liên kết σ hoặc liên kết π hoặc liên kết denta δ.

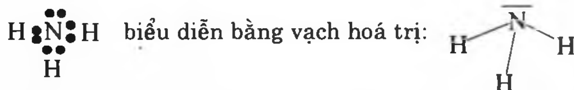
5.2. Sơ đồ hoá trị

1. Khái niệm

a. Vạch hoá trị: Theo quy ước của Liuyxơ (xem chương VIII), mỗi đôi e (2e) được kí hiệu bằng 1 vạch (– hay | hay /, ...).

Vạch biểu diễn 1 đôi e (2e) hoá trị, là đôi e riêng hay đôi e liên kết, được gọi là vạch hoá trị.

Chẳng hạn: quanh N trong NH_3 có 4 đôi e hoá trị, gồm 1 đôi e riêng, 3 đôi e liên kết:



b. Sơ đồ [1] hoá trị

Sơ đồ trong đó kí hiệu các nguyên tử được viết theo một thứ tự xác định và nối với nhau bằng những vạch hoá trị thành từng cặp 2 nguyên tử sao cho về nguyên tắc, có nhiều nhất số liên kết ; số lượng vạch xuất phát từ mỗi nguyên tử phải ứng đúng hoá trị (cộng hoá trị) của nguyên tử đó và sơ đồ hoá trị phải có nghĩa.

Chẳng hạn, với HCN có thể có các cách viết sau:



(1) (2) (3) (4)

Theo quan niệm trên, chỉ có (3) mới đúng là sơ đồ hoá trị của HCN.

Sơ đồ hoá trị vừa xét, trong trường hợp công thức hoá trị chỉ có 1 sơ đồ hoá trị, là công thức cấu tạo vẫn thường được để cập.

Chẳng hạn với HCN, (3) cũng là công thức cấu tạo.

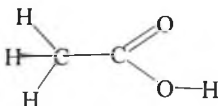
2. Sự chồng chất sơ đồ hoá trị

Có những công thức hoá học chỉ có một sơ đồ hoá trị. Đây là các trường hợp mà trong đó có thể chỉ rõ một cách duy nhất việc biểu diễn các liên kết cố định (khu trú) 2 tâm.

---

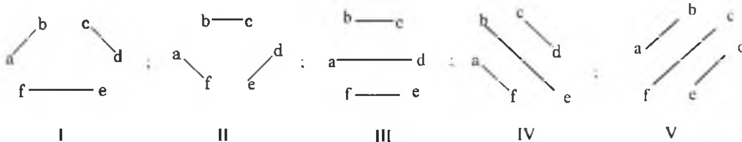
[1] Cũng có thể gọi là "công thức".

Các công thức đã xét ở trên với NH_3, HCN thuộc trường hợp này ; hoặc axit axetic



Tuy nhiên, có nhiều công thức trong đó các liên kết π không cố định (không khu trú) thì không thể biểu diễn bằng một sơ đồ hoá trị đối với một công thức. Trong các phân tử này, bộ khung liên kết σ được coi là cố định, ta chỉ xét các sơ đồ hoá trị được tạo ra từ hệ các liên kết π.

Xét trường hợp benzen, C_6H_6. Các nguyên tử C trong C_6H_6 được coi là có lai hoá sp^2. Tất cả các AO–sp^2 đó tạo ra bộ khung các liên kết σ của C_6H_6. Mỗi nguyên tử C còn lại 1 AO–p nguyên chất với 1 e độc thân, được gọi là e–p. Mỗi e–p đó được kí hiệu bằng 1 chữ cái là a, b, c, d, e, f. Theo thuyết VB, 6e–p này tạo ra 3 liên kết π. Có 5 khả năng tạo ra 3 liên kết π đó (hình IX.19), kí hiệu là I, II, III, IV, V.



HÌNH IX.19. Các khả năng thông thường tạo 3 liên kết π trong C_6H_6

Kết hợp với bộ khung liên kết σ, mỗi khả năng trên cho 1 sơ đồ hoá trị của phân tử benzen. Vậy ta có 5 sơ đồ hoá trị của C_6H_6, cũng được kí hiệu tương ứng từ I đến V. Sơ đồ I, II là công thức cấu tạo của benzen do Kêkulê đề nghị nên được gọi là công thức Kêkulê.

Sơ đồ III, IV, V là công thức cấu tạo của benzen do Đioa đề nghị nên được gọi là công thức Đioa[1].

Theo thực nghiệm:

---

[1] Còn có một số công thức cấu tạo khác của benzen đã được đề xuất như công thức Claoxơ, công thức Lađenbua, ...

– Phổ Raman cho biết C_6H_6 có trục đối xứng bậc sáu ;

– Nhiễu xạ Rơnghen cho thấy C_6H_6 có cấu tạo là hình 6 cạnh đều đồng phẳng, độ dài các liên kết bằng nhau và bằng 1,397 Å. (Chú ý: Độ dài liên kết đơn C – C là 1,54Å, liên kết đôi C = C là 1,33 Å).

– Sự khảo sát về năng lượng cho thấy C_6H_6 tương đối bền về mặt nhiệt động.

– Sự khảo sát về khả năng phản ứng cho biết: C_6H_6 không tham gia phản ứng trùng hợp như các hợp chất chưa no có liên kết đôi C = C ;

Vậy C_6H_6 không thể có cấu tạo thực là 1 trong 5 sơ đồ hoá trị đã nêu ở trên. Giả định được chấp nhận là: ***Công thức cấu tạo thực của benzen là kết quả của sự chồng chất hay tổ hợp tuyến tính các sơ đồ hoá trị đã được xét ở trên.***

Áp dụng gần đúng e – π (hay e – p), sự tính Cơ học lượng tử cho thấy hàm sóng mô tả trạng thái thực của cấu tạo benzen là tổ hợp tuyến tính 5 hàm sóng mô tả 5 trường hợp riêng rẽ trên.

$$\psi_{e-\pi.C_6H_6} = c_I\psi_I + c_{II}\psi_{II} + c_{III}\psi_{III} + c_{IV}\psi_{IV} + c_V\psi_V$$

Vì I và II tương đương nhau nên $c_I = c_{II} \equiv c_1$;

III, IV và V tương đương nhau nên $c_{III} = c_{IV} = c_V \equiv c_2$.

Tính được $\dfrac{2c_1^2}{2c_1^2 + 3c_2^2} = 0,78$

Kết quả này có nghĩa là: I và II góp 78% ; III, IV, V chỉ góp 22% vào cấu tạo thực của hệ e – π trong C_6H_6, nghĩa là I và II có vai trò lớn hơn hẳn III, IV, V trong sự tạo ra cấu tạo thực của benzen.

Do đó, nếu để mô tả tốt nhất cấu tạo thực của benzen, nên dùng cấu tạo giải toả (hình IX.20 ①) ; nếu ở mức độ gần đúng, có thể dùng công thức Kêkulê (hình IX.20 ②). Không nên dùng công thức Đioa để chỉ cấu tạo thực của benzen.



HÌNH IX.20. Một số cách biểu diễn cấu tạo của C_6H_6

Sự chồng chất sơ đồ hoá trị vừa xét ở trường hợp benzen C_6H_6, cũng chính là giả thiết về cộng hưởng cấu tạo đã được đề cập ở chương VIII. Vậy mỗi sơ đồ hoá trị vừa đề cập chính là 1 cấu tạo cộng hưởng. Cần lưu ý là cả 2 khái niệm này đều có tính chất giả định.

§6. THUYẾT SPIN VỀ HOÁ TRỊ

Hoá trị là một trong những khái niệm thường dùng của hoá học. Khi bàn đến vấn đề này thì điều cần được lưu ý là: hoá trị phải được xét trong một phạm vi nhất định.

Hoá trị được đề cập ở đây là hoá trị cộng hoá trị, nghĩa là hoá trị của các nguyên tử trong hợp chất cộng hoá trị.

6.1. Nội dung

1. Quan niệm cơ sở

Hoá trị của một nguyên tử được xác định bởi số e độc thân mà nguyên tử đó có ở trạng thái đang xét.

2. Áp dụng

Xét các nguyên tố chu kì 2: Các nguyên tử của các nguyên tố này có 4 AO hoá trị là 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$: [ ] [| |]

Vậy nguyên tử của nguyên tố chu kì 2 có nhiều nhất 4e độc thân, nghĩa là hoá trị cao nhất của nguyên tử nguyên tố chu kì 2 là 4.

Ta xét một số nguyên tố cụ thể.

a. Xét nguyên tử C :

Cấu hình e ở trạng thái cơ bản là $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$

Trạng thái cơ bản : [↑↓] [↑ | ↑ |]

Có 2e độc thân → hoá trị 2, thể hiện trong hợp chất CO.

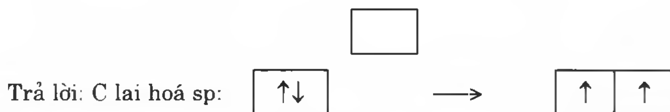
Trạng thái kích thích: [↑] [↑ | ↑ | ↑] → [↑ | ↑ | ↑ | ↑]
(lai hoá sp^3)

Có 4 e độc thân → hoá trị 4, thể hiện trong nhiều hợp chất như CH_4, C_2H_6,...

Bài tập áp dụng IX.4

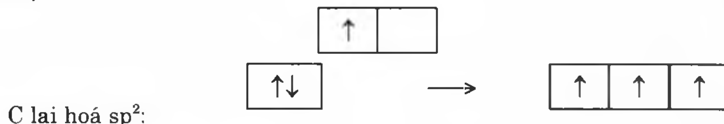
Ở các trạng thái lai hoá sp, sp^2 C có hoá trị bằng bao nhiêu? Tại sao?

Trả lời: C lai hoá sp:



Xét tổng cộng C vẫn có 4e độc thân. Vậy ở trạng thái lai hoá sp, C có hoá trị 2.

C lai hoá sp^2:



Cũng như trên, C có hoá trị 4.

b. Xét nguyên tử N :

Cấu hình e ở trạng thái cơ bản là $1s^2\ 2s^2\ 2p^3$

Số e hoá trị được phân bố trong 4 AO: ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑

Vậy N có 3 e độc thân nên có hoá trị 3, thể hiện trong NH_3.

c. Xét nguyên tử O :

Cấu hình e ở trạng thái cơ bản là $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

Số e hoá trị được phân bố trong 4 AO: ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑

Vậy O có hoá trị 2 trong các hợp chất, thể hiện trong H_2O, CO_2,...

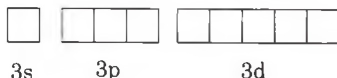
Bài tập áp dụng IX.5

Xác định hoá trị của 1 nguyên tố chu kì 3, chẳng hạn P.

Trả lời:

Nguyên tố chu kì 3 có vỏ hoá trị của nguyên tử là 3s $3p_{x\ y\ z}$ → 4 AO

Tuy nhiên, trong một số trường hợp cụ thể, các AO–3d cũng có vai trò trong việc xác định hoá trị, do đó tổng số AO có thể xét là 9:



Cụ thể với P: Cấu hình e là $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^3$

Vậy ở trạng thái cơ bản 5 e hoá trị được phân bố



thể hiện trong PCl_3, PH_3,...

Ở trạng thái kích thích:



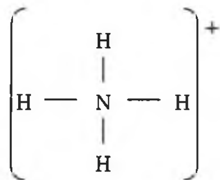
Vậy P có hoá trị 5, thể hiện trong PCl_5, P_2O_5 (hay H_3PO_4),...

6.2. Sự mở rộng cách tính hoá trị theo thuyết spin

Xuất phát từ quan điểm chủ đạo của thuyết VB: mỗi liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử được thực hiện bởi 2 e có spin đối song, ta có thể đi tới kết luận:

Có thể xác định hoá trị cộng hoá trị dựa vào số liên kết cộng hoá trị mà nguyên tử được xét tham gia.

Chẳng hạn với N trong NH_4^+: Như đã thấy ở trên, quanh N này có 4 liên kết cộng hoá trị:



Vậy N trong NH_4^+ có hoá trị 4.

Nhận xét: Theo quan niệm của thuyết spin, dù là theo quan niệm cơ sở ban đầu hay quan niệm mở rộng như vừa nhận xét, *hoá trị của một nguyên tử là một số nguyên, dương.*

§7. LIÊN KẾT CHO NHẬN

7.1. Khái niệm

Liên kết hoá học giữa 2 nguyên tử mà đôi e tạo ra liên kết đó trước khi có liên kết thuộc về 1 nguyên tử được gọi là liên kết cho nhận.

Nguyên tử có đôi e riêng sẽ đưa vào liên kết được gọi là *nguyên tử cho* : nguyên tử chỉ có AO trống trước khi liên kết được gọi là *nguyên tử nhận*.

Chẳng hạn $\ddot{N}H_3$ (N có đôi e riêng) tạo với proton H^+ (là hạt nhân nguyên tử hiđro) 1 liên kết:



$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+ \text{ hay } [H_3N \rightarrow H]^+$$

N (trong NH_3) là nguyên tử cho, H^+ là nguyên tử nhận.

Kí hiệu → chỉ liên kết cho nhận, gốc từ chất cho, đầu mũi tên đến chất nhận.

7.2. Điều kiện

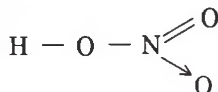
Để tạo được liên kết cho nhận, nhất thiết phải có nguyên tử (hay chất) cho và nguyên tử (hay chất) nhận.

Chẳng hạn, để giải thích kết quả thực nghiệm và nhiều điểm tương tự giữa N_2 với CO trong cấu tạo phân tử, người ta cho rằng trong CO cũng có liên kết ba (≡) như trong N_2. CO chỉ có thể có liên kết ba nếu thừa nhận có 1 liên kết cho nhận giữa C với O, trong đó O là nguyên tử cho, C là nguyên tử nhận.



$$C \equiv O \quad (N \equiv N)$$

Trong HNO_3 (hay N_2O_5) cũng có liên kết cho nhận giữa N với O:



Liên kết cho nhận được xét đến khi giải thích liên kết hoá học trong phức chất (chương XI).

TÓM TẮT CHƯƠNG IX

1. Thuyết liên kết hoá trị cho rằng mỗi liên kết hoá học giữa hai nguyên tử được hình thành do sự xen phủ hai AO của hai nguyên tử đó; sự xen phủ càng mạnh liên kết càng bền; trong vùng xen phủ đó có 2 e (một cặp e) do hai nguyên tử dùng chung chuyển động

2. Giả thuyết lai hoá

Lai hoá là sự tổ hợp tuyến tính các AO hoá trị nguyên chất (hay thuần khiết) chỉ có số lượng tử l khác nhau của cùng một nguyên tử tạo ra các AO mới có cùng năng lượng.

**** Một số đặc điểm***

– Điều kiện để các AO hoá trị tham gia lai hoá được là phải có năng lượng gần nhau.

– Số AO lai hoá thu được bằng tổng số các AO tham gia tổ hợp tuyến tính.

– Các AO lai hoá là các AO suy biến, nghĩa là các AO có cùng năng lượng.

– Đặc điểm hình học của AO lai hoá là có một đầu (hay một phần) nở rộng còn đầu kia bị thu hẹp[1].

**** Các dạng lai hoá chủ yếu***

Lai hoá sp là lai hoá trong đó AO–s tổ hợp tuyến tính với 1 AO–p (thường dùng AO–z) tạo ra 2 AO lai hoá sp.

2 AO lai hoá sp nằm trên cùng một đường thẳng (thường là trục z) nên lai hoá sp còn được gọi là lai hoá thẳng.

Lai hoá sp^2 là lai hoá trong đó AO–s tổ hợp tuyến tính với 2 AO–p (thường chọn là AO–x, AO–y) tạo ra 3 AO mới có cùng năng lượng.

---

[1] Hai phần đó cách nhau bởi một mặt nút.

Ba AO lai hoá sp^2 có ba trục cắt nhau ở tâm (hạt nhân nguyên tử), ba đỉnh hướng ra ba phía tạo thành ba đỉnh của một tam giác đều nên lai hoá sp^2 còn được gọi là lai hoá tam giác.

Lai hoá trong đó 1AO–s tổ hợp tuyến tính với 3 AO–p tạo ra 4 AO mới có cùng năng lượng được gọi là lai hoá sp^3.

Bốn trục của bốn AO – sp^3 cắt nhau ở tâm (hạt nhân nguyên tử), từng đôi tạo với nhau góc 109°29'; bốn đỉnh hướng ra bốn đỉnh của tứ diện đều. Do đó lai hoá sp^3 được gọi là lai hoá tứ diện.

LAI HOÁ	ĐẶC ĐIỂM VỀ HÌNH HỌC	
	HÌNH DẠNG	GÓC
sp (lai hoá thẳng)	Đường thẳng	180^0
sp^2 (lai hoá tam giác)	Phẳng, tam giác đều	120^0
sp^3 (lai hoá tứ diện)	Tứ diện đều	$109^0 29' \approx 109,5^0$

3. Thuyết spin về hoá trị

Hoá trị của một nguyên tử được xác định bởi số e độc thân mà nguyên tử đó có ở trạng thái đang xét.

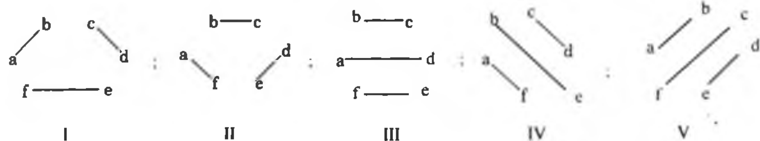
Chẳng hạn các nguyên tố chu kì 2 (từ Li đến Ne) chỉ có thể có tối đa 4e độc thân nên số đơn vị hoá trị nhiều có thể của một nguyên tử chu kì này là 4 (ví dụ: trong CH_4).

Có thể xác định hoá trị cộng hoá trị dựa vào số liên kết cộng hoá trị mà nguyên tử được xét tham gia.

4. Sơ đồ hoá trị

Sơ đồ trong đó kí hiệu các nguyên tử được viết theo một thứ tự xác định và nối với nhau bằng những vạch hoá trị thành từng cặp 2 nguyên tử sao cho về nguyên tắc, có nhiều nhất số liên kết ; số lượng vạch xuất phát từ mỗi nguyên tử phải ứng đúng hoá trị (cộng hoá trị) của nguyên tử đó và sơ đồ hoá trị phải có nghĩa.

Ví dụ: Trong benzen, C_6H_6 có 6e–p này tạo ra 3 liên kết π.



Công thức cấu tạo thực của benzen là kết quả của sự chồng chất hay tổ hợp tuyến tính các sơ đồ hoá trị đã được xét ở trên.

BÀI TẬP

IX.1. Hãy cho biết nội dung và ví dụ minh hoạ từng luận điểm cơ sở của thuyết VB.

IX.2. Hãy cho biết kết quả và ý nghĩa của kết quả thu được khi giải bài toán H_2 theo phương pháp Hailơ – Lơnđơn.

IX.3. Lai hoá là gì? Hãy cho biết đặc điểm của AO tham gia tạo thành trong sự lai hoá.

* Hãy cho biết: a) khái niệm ; b) sơ đồ biểu diễn quá trình hình thành AO lai hoá ; c) hình dạng AO thu được và sự phân bố không gian các AO đó ; d) biểu thức ; e) hợp chất để minh hoạ cho mỗi dạng lai hoá sau đây:

IX.4. sp.

IX.5. sp^2.

IX.6. sp^3.

IX.7. Áp dụng thuyết lai hoá giải thích kết quả thực nghiệm sau:

a. BeH_2 có góc HBeH = 180^0

b. BF_3 có góc BFB = 120^0

c. NH_3 có góc HNH = 107^0

IX.8. Hãy cho biết nội dung và ví dụ minh hoạ nguyên lí xen phủ cực đại. Áp dụng thuyết hoá trị định hướng giải thích góc HSeH $\approx 91^0$.

IX.9. Thế nào là liên kết σ ? Hãy cho biết các đặc điểm của liên kết σ. Các AO nào tạo được liên kết σ ? Hãy nêu ví dụ cụ thể.

IX.10. Liên kết π là gì? Liên kết π có những đặc điểm nào? Tại sao với hợp chất có liên kết π có thể xuất hiện đồng phân hình học (cis, trans)? Hãy nêu ví dụ minh hoạ.

IX.11*. Thế nào là liên kết đơn? đôi? ba?

IX.12*. Dựa vào số liệu bảng VIII.1, với giả thiết có thể xét từng liên kết riêng rẽ, hãy xếp thứ tự 3 liên kết trong C ≡ C.

IX.13*. Để xét hình học phân tử, có thể áp dụng các thuyết nào? Xét ví dụ với NH_3.

IX.14. Vạch hoá trị là gì? Thế nào là sơ đồ hoá trị?

IX.15. Hãy giải thích sự chồng chất sơ đồ hoá trị khi xét cấu tạo thực của C_6H_6.

IX.16. Hãy cho biết nội dung và ví dụ của thuyết spin về hoá trị.

IX.17*. Hãy phân biệt các khái niệm: hoá trị, điện tích, số oxi hoá.

IX.18*. Hãy dựa vào thuyết spin, xác định hoá trị của

a) S ; b) Cl (có nêu ví dụ cụ thể).

IX.19*. Hoá trị cao nhất của N bằng bao nhiêu? Tại sao?

Hãy cho biết hoá trị của N trong HNO_3 (hay N_2O_5).

IX.20. Thế nào là liên kết cho nhận? Hãy nêu ví dụ cụ thể.

Chương X

MỘT SỐ VẤN ĐỀ CỦA THUYẾT OBITAN PHÂN TỬ (THUYẾT MO)

Mở đầu

Sự ra đời thuyết MO đánh dấu một bước phát triển quan trọng trong việc áp dụng Cơ học lượng tử vào hoá học.

Xuất phát từ luận điểm có tầm khái quát cao hơn cơ sở của thuyết liên kết hoá trị (thuyết VB), nên *thuyết MO thành công hơn cả về hai phương diện: giải thích các kết quả thực nghiệm và tính hoá học lượng tử.* Do đó học tập, nghiên cứu, giảng dạy, áp dụng thuyết MO là một trong những yêu cầu bức thiết không thể thiếu trong các nhà trường.

Tuy nhiên, do tính trừu tượng của vấn đề nên nội dung thuyết MO tương đối khó và thuyết này chưa thật thành công trong việc giải thích hình học phân tử. Do đó việc giảng dạy học tập phải được thực hiện đúng mức, đúng trình độ người học.

Sự liên hệ trong việc giảng dạy thuyết MO với thuyết VB là một ví dụ điển hình tính kế thừa, phủ định biện chứng trong sự phát triển các học thuyết khoa học.

Mục tiêu

Về nội dung:

1. Luận điểm cơ bản của thuyết MO.

2. Áp dụng thuyết MO giải thích liên kết hoá học trong hệ A_2 và một số phân tử hợp chất AB_n.

3. Phương pháp gần đúng MO Hucken: nội dung, áp dụng.

Về phương pháp :

Vẫn chú trọng phương pháp tiên đề.

Thuyết MO là kết quả của sự áp dụng Cơ học lượng tử vào hoá học. So với thuyết VB, thuyết MO hiện đại hơn, giải thích được nhiều hơn các kết quả thực nghiệm về cấu tạo vật chất nói chung, cấu tạo phân tử và liên kết hoá học nói riêng. Do một số nguyên nhân nên ở đây ta chỉ xét đại cương một số vấn đề của thuyết MO.

§1. CÁC LUẬN ĐIỂM CƠ SỞ

1. *Phân tử gồm một số có hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron chuyển động không ngừng, liên kết với nhau thành một thể thống nhất trong đó các e được phân bố trên các obitan chung của toàn phân tử – là các obitan phân tử, các MO.*

2. *Một cách gần đúng, các MO được xây dựng như sau: MO chung của toàn phân tử là tổ hợp tuyến tính các MO chỉ chứa 1e – gọi tắt là MO 1e, được lấy gần đúng như sau: khi 1e chuyển động gần hạt nhân hơn so với các hạt nhân khác của phân tử thì AO của e đó được coi là MO 1e của e này. Như vậy MO chung của toàn phân tử là tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử, AO. Nội dung đó được diễn đạt bằng biểu thức:*

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{\infty} c_r \varphi_r \qquad \text{(X.1a)}$$

Trong đó:

ψ là MO của phân tử (hay gọi tắt: ψ là MO).

φ_r là AO thứ r.

c_r là hệ số tổ hợp hàm sóng, cho biết tỉ lệ đóng góp của AO thứ r vào MO, còn được gọi là trọng số thống kê.

Về nguyên tắc, số AO tham gia tổ hợp (X.1a) càng nhiều thì sự gần đúng càng tốt. Tuy nhiên, nếu số lượng AO nhiều sẽ gây khó khăn cho việc tính. Vì vậy thực tế người ta giới hạn số lượng AO, nên ta viết:

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{k} c_r \varphi_r \qquad (X.1b)$$

Số lượng MO thu được bằng tổng số AO tham gia tổ hợp (X.1b). Trong sự tổ hợp đó, nguyên lí xen phủ cực đại được tuân thủ.

Đó là nội dung của sự gần đúng obitan phân tử là tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử, thường được viết tắt là sự gần đúng MO – LCAO[1]. Sự gần đúng này được áp dụng rộng rãi trong Hoá học lượng tử.

3. *Các MO của 1 phân tử được xếp theo thứ tự năng lượng từ thấp lên cao thành giản đồ năng lượng các MO ; MO ứng với năng lượng thấp được gọi là MO liên kết, MO ứng với năng lượng cao được gọi là MO phản liên kết*[2]*, số lượng 2 loại MO này bằng nhau. Các e được điền vào MO trên cơ sở của nguyên lí năng lượng cực tiểu, nguyên lí Pauli và quy tắc Hund, kết quả ta có cấu hình e của phân tử.*

Ví dụ minh hoạ cho từng nội dung trên sẽ được đề cập ở các phần cụ thể sau đây. Nguyên lí phản đối xứng về hàm sóng và sự gần đúng Bocnơ – Ôpenhaimơ đều được áp dụng triệt để khi xét các hệ.

Ngoài MO liên kết, phản liên kết, trong một số trường hợp còn có MO không liên kết (kí hiệu bằng o ở phía trên bên phải kí hiệu MO, chẳng hạn π^o chỉ MO–π không liên kết), MO hầu như không liên kết.

Các AO tham gia vào tổ hợp (X.1b) được gọi là AO cơ sở hay bộ hàm AO cơ sở. Có 3 tiêu chuẩn để chọn bộ hàm cơ sở:

– AO cơ sở phải mô tả gần đúng tốt e ở gần hay xa hạt nhân ;

---

[1] MO – LCAO là viết tắt của từ tiếng Anh: Molecular Orbitals are the Linear Combinations of Atomic Orbitals. Cách viết này cũng rất phổ biến nên ta sẽ dùng trong tài liệu.

[2] MO phản liên kết, viết tắt là MO plk, được đánh dấu bằng * ở phía trên bên phải của kí hiệu MO; chẳng hạn σ^* : MO – σ plk có năng lượng cao hơn MO – σ liên kết tương ứng.

– AO cơ sở phải cho phép tính được bằng giải tích các tích phân ;

– Số lượng AO cơ sở phải vừa đủ để tránh khó khăn trong sự tính.

Phụ thuộc vào mức độ gần đúng, người ta chia ra:

– Bộ cơ sở hoá trị (hay AO hoá trị) chỉ gồm các AO hoá trị ;

– Bộ cơ sở tối thiểu gồm thêm các AO vỏ trong của AO hoá trị :

– Bộ cơ sở mở rộng gồm thêm các AO ngoài AO hoá trị.

Thực tế người ta thường dùng bộ AO hoá trị.

§2. THUYẾT MO VỀ MỘT SỐ PHÂN TỬ ĐƠN CHẤT A_2

Phân tử – nói rộng hơn là hệ – A_2 mà ta xét gồm 2 nguyên tử của cùng một nguyên tố A. Ngoài các cơ sở đã đề cập ở phần §1 chương X, ở đây ta sẽ có thêm trị số:

$$N_{lk} = \frac{1}{2}(n - n^*) \qquad \text{(X.2)}$$

n: Tổng số e trong (các) MO liên kết.

n^*: Tổng số e trong (các) MO phản liên kết tương ứng.

N_{lk} được gọi là số liên kết hiệu dụng. Khi chỉ xét liên kết giữa 2 nguyên tử (liên kết 2 tâm), ta có thể tham khảo giá trị N_{lk} để kết luận:

$N_{lk} \leq 0$: liên kết không hình thành, hệ không tồn tại.

$N_{lk} > 0$: liên kết hình thành, hệ tồn tại.

$$\left.\begin{array}{l} N_{lk} = 1 \rightarrow \text{có thể coi là có liên kết đơn} \\ N_{lk} = 2 \rightarrow \text{có thể coi là có liên kết đôi} \\ N_{lk} = 3 \rightarrow \text{có thể coi là có liên kết ba} \end{array}\right\} \qquad \text{(X.3)}$$

Kết luận trên áp dụng chủ yếu cho đơn chất; đối với hợp chất, ngoài các trường hợp trên còn có $N_{lk} \geq 3$

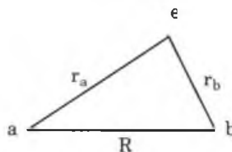
2.1. Sơ lược về bài toán ion phân tử hiđro, H_2^+

1. Các nội dung

Ta xét sơ lược 5 nội dung.

a. Mô hình của hệ: Hệ gồm 2 hạt nhân của 2 nguyên tử H, kí hiệu là a, b và 1e.

Hình X.1 mô tả hệ.



HÌNH X.1. Mô hình hệ H_2^+

R: Khoảng cách 2 hạt nhân a, b.

r_a, r_b: khoảng cách từ e đến hạt nhân a, b

b. Toán tử Haminton: Trong hệ đvn, ta có

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} \qquad (X.4)$$

c. Hàm sóng: Từ 2 hàm không gian 1s, kí hiệu là φ_a, φ_b, ta có thể có các tổ hợp:

$$\psi_+ = \sigma = c_+(\varphi_a + \varphi_b) \qquad (X.5)$$

$$\psi_- = \sigma^* = c_-(\varphi_a - \varphi_b) \qquad (X.6)$$

Các hàm ψ_+, ψ_- cần kết hợp với hàm spin để được hàm sóng toàn phần phản đối xứng mô tả trạng thái hệ. Tuy nhiên, cũng như trong bài toán H_2 (xem §2 chương X), $\hat{H}$ không tác dụng vào phần spin của hàm sóng toàn phần, do đó ta vẫn chỉ xét phần không gian ψ_+, ψ_-.

d. Phương trình Srôđingơ và cách giải:

Ta có $$\hat{H}\psi_\pm = E_\pm\psi_\pm \qquad (X.7)$$

Thay biểu thức của $\hat{H}$, ψ_+, ψ_- vào và giải (X.7)

e. Kết quả:

Ứng với hàm ψ_+ hay σ theo (X.5), ta có $E_+ = \dfrac{\alpha + \beta}{1 + S}$ (X.8)

Ứng với hàm ψ_- hay σ^* theo (X.6), ta có $E_- = \dfrac{\alpha - \beta}{1 - S}$ (X.9)

Trong đó:

$\alpha = E_H$; α được gọi là tích phân Culong.

β là tích phân "trao đổi"

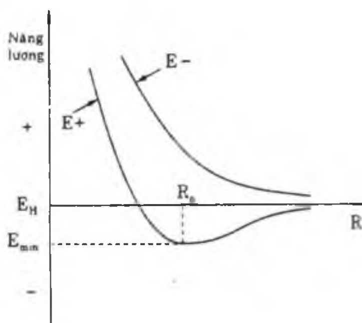
Cả α, β đều âm ; $|\alpha| < |\beta|$ (X.10)

S là tích phân xen phủ ; $0 \leq S \leq 1$ (X.11)

Các hàm ψ_+, ψ_-, chính là các MO của H_2^+.

2. Giải thích liên kết trong H_2^+ theo thuyết MO

a. Biểu diễn các đường cong năng lượng E_+, E_- theo R, ta được kết quả như ① trong hình X.2.



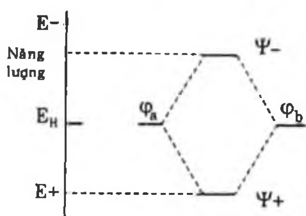
HÌNH X.2.① Đường cong năng lượng E_+, E_- của H_2^+

Trên đường E_- không xuất hiện cực tiểu, vả lại $E_- > 0$. Vậy E_- không ứng với sự tạo thành liên kết. Trái lại, trên đường E_+ có cực tiểu ở phần âm (–) của năng lượng ; ứng với cực tiểu này là giá trị R_0 của R. Vậy: R_0 là độ dài liên kết của H_2^+.

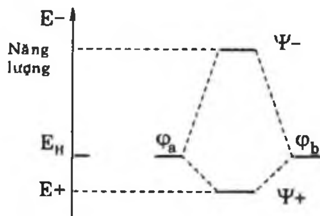
$E_{min} = -De$, là năng lượng giải phóng khi H_2^+ được hình thành (De là năng lượng liên kết của H_2^+). Vậy E_+ mô tả năng lượng của sự hình thành hệ H_2^+.

Kết quả tính được đó tương ứng với khoảng 63% kết quả thu được từ thực nghiệm.

b. Xét sự biểu diễn: E_+, E_- tại R_0 ta có các hình X.2 ② và hình X.2 ③. Vì E_+ *có giá trị âm, tức năng lượng thấp nên* ψ_+ *là MO liên kết. Trái lại* E_- *có giá trị dương, năng lượng cao nên* ψ_- *là MO phản liên kết.*



② *khi S ≈ 0*



③ *khi S ≠ 0*

HÌNH X.2.② và ③. Giản đồ năng lượng các MO của hệ H_2 tại R_0

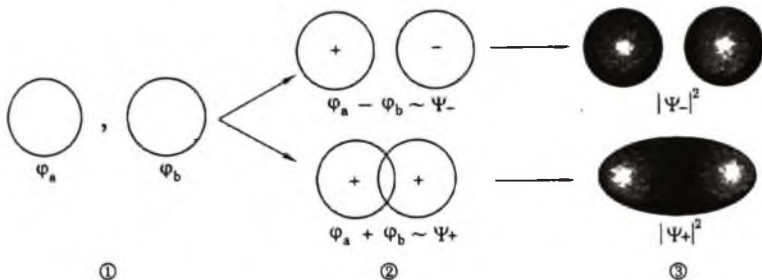
Hình X.2 ② là giản đồ năng lượng các MO ψ_+, ψ_- khi S ≈ 0. Lúc đó 2MO được phân bố *cách đều* vị trí $E_H = 0$.

Hình X.2 ③ là giản đồ đó nhưng ở điều kiện S ≠ 0.

Ta thấy vị trí ψ_+ tiến gần đến $E_H = 0$, trong lúc đó ψ_- tiến ra xa ; năng lượng E_- ứng với ψ_- cách $E_H = 0$ xa hơn so với năng lượng E_+ ứng với ψ_+ cách $E_H = 0$. Từ đó có thể rút ra kết luận:

Tác dụng phản liên kết của MO phản liên kết (ψ_-) mạnh hơn tác dụng liên kết của MO liên kết (ψ_+).

c. Để có thêm căn cứ giúp hiểu rõ hơn các hàm MO, ta xét hình ảnh các hàm ψ_+, ψ_- và hàm mật độ xác suất tương ứng của 2 hàm đó như sau:



HÌNH X.3. Minh hoạ sự hình thành Mo liên kết ψ_+.

MO phản liên kết ψ_- và hàm mật độ xác suất tương ứng của chúng

① Hai AO riêng rẽ

② Các MO lk: ψ_+, plk: ψ_-

③ Hàm mật độ xác suất $|\psi_+|^2$, $|\psi_-|^2$. Hàm $|\psi_-|^2$ cho thấy giữa 2 hạt nhân hiđro mật độ e bằng 0 nên hệ không thể hình thành được, nghĩa là ψ_- là hàm phản liên kết.

d. Điền e vào MO:

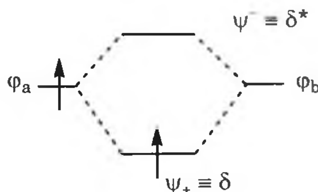
Hệ H_2^+ có 1 e. Dựa vào các cơ sở đã nêu trên, e này được điền vào MO ψ_+ hay σ như ở hình X.4. Vậy cấu hình e H_2^+ là σ^1.

e. Tính N_{lk} và kết luận:

Theo (X.2) ta có

$$N_{lk} = \frac{1}{2}(1 - 0) = \frac{1}{2} > 0.$$

Hệ H_2^+ tồn tại. Hệ này được Tomxơn tìm thấy trong tia âm cực và tia ống vào cuối thế kỉ XIX.



HÌNH X.4. Sự điền e vào MO trong hệ H_2^+ (e ban đầu có thể đặt vào φ_b)

Bài tập áp dụng dụng X.1

Vẽ giản đồ năng lượng MO, xác định cấu hình e và N_{lk} để kết luận về khả năng tồn tại mỗi hệ sau:

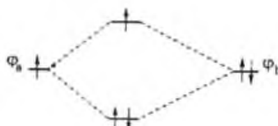
a) H_2 ; b) H_2^-. So sánh hệ H_2^- với H_2^+ về khả năng tồn tại.

Trả lời:

Xét tương tự với hệ H_2^+ ở trên, ta có giản đồ năng lượng, sự điền e và N_{lk} của mỗi hệ đó như sau:

a) H_2 b) H_2^-





$N_{lk} = \frac{1}{2}.2 = 1 > 0$; $N_{lk} = \frac{1}{2}(2-1) = \frac{1}{2} > 0$

Hệ H_2 có $N_{lk} = 1$, hệ bền.

Hệ H_2^- tuy có $N_{lk} = \frac{1}{2}$ như H_2^+ nhưng theo kết luận ở trên, hệ H_2^- kém bền rất nhiều so với H_2^+. Thực tế chưa tìm thấy H_2^-.

2.2. Phân tử A_2

Yếu tố đối xứng cần được lưu ý ở đây là tâm và mặt phẳng phản xạ. Tâm phản chiếu nằm ở trung điểm đường nối tâm 2 hạt nhân. Mặt phẳng phản xạ là mặt phẳng chứa đường nối tâm 2 hạt nhân và vuông góc với trục các AO–$2p_x$, $2p_y$.

Thực tế thường xét trường hợp phân tử A_2, A là nguyên tử của nguyên tố chu kì 2.

Vậy A là các nguyên tố từ Li đến Ne.

1. Sự tạo thành các MO

Theo các cơ sở đã được nêu ra ở §.1, các MO được tạo ra từ các tổ hợp tuyến tính của các AO tương ứng.

a. Xét một cách đầy đủ, ở mỗi nguyên tử A có các AO 1s, 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Nếu chỉ chú ý AO hoá trị thì AO–1s được ghép vào phần lõi nguyên tử cùng với hạt nhân.

b. Các MO của A_2

+ Ta có liên hệ giữa kí hiệu AO với kí hiệu MO:

Bảng X.1. Kí hiệu AO và MO tương ứng

Trị số l của e trong nguyên tử	AO	Kí hiệu MO tương ứng
0	s p_z	$\{\sigma$ (đọc là xichma)
1	p_x, p_y	$\pi(\pi_x, \pi_y)$ (đọc là pi)
(1)....	...	...

+ Với A_2:

2 AO–1s tạo ra 2 MOσ_{1s} : σ_{1s} và σ^*_{1s}

2 AO–2s tạo ra 2 MOσ_{2s} : σ_{2s} và σ^*_{2s}

2 AO–2p_z tạo ra 2 MOσ_z : σ_z và σ^*_z

2 AO–2p_x, 2 AO–2p_y tạo ra 4 MO–π: π_x, π_y và π^*_x, π^*_y.

Chú ý với AO–π:

– Các AO–π_x, π_y cùng mức năng lượng.

– π^*_x, π^*_y cùng mức năng lượng. Do đó người ta thường nói: các MO–π suy biến 2 lần (bậc 2).

2. Giản đồ năng lượng các MO

Xét một cách chặt chẽ, các MO trên được xếp theo thứ tự năng lượng theo 2 giản đồ hay 2 trường hợp sau đây:

Giản đồ (hay trường hợp) I: thứ tự bình thường.

Giản đồ (hay trường hợp) II: thứ tự bất thường.

Cụ thể như sau (quy ước dùng kí hiệu – để chỉ 1 AO hay 1 MO : cũng có thể dùng kí hiệu □ hay ◯ để chỉ AO hay MO).

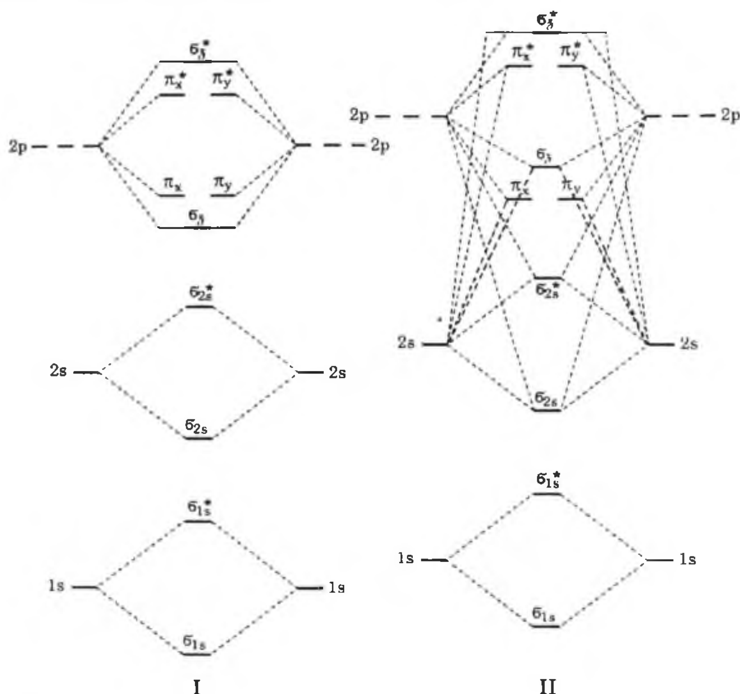
Nếu quy ước chiều từ dưới lên trên hay là chiều tăng dần năng lượng MO thì ta có thể viết 2 giản đồ đó:

I: $\sigma_{1s}\ \sigma^*_{1s}\ \sigma_{2s}\ \sigma^*_{2s}\ \sigma_z\ \pi_x\ \pi_y\ \pi^*_x\ \pi^*_y$ · (X.12)

II: $\sigma_{1s}\ \sigma^*_{1s}\ \sigma_{2s}\ \sigma^*_{2s}\ \pi_x\ \pi_y\ \sigma_z\ \pi^*_x\ \pi^*_y$ (X.13)

Sự bất thường của II so với I thể hiện ở sự đảo vị trí giữa σ_z với $\pi_x\ \pi_y$. Nguyên nhân là do sự tương tác giữa AO–2s với AO–2p.

Giản đồ I áp dụng cho các nguyên tố cuối chu kì, từ O đến Ne. Giản đồ II áp dụng cho các nguyên tố đầu chu kì, từ Li đến N.



HÌNH X.5. Các giản đồ năng lượng MO của phân tử A_2 (A là nguyên tố chu kì 2)

3. Áp dụng : Xét hai trường hợp điển hình

a. N_2

+ Từ cấu hình e của N : $1s^2\ 2s^2 2p3$ → mỗi nguyên tử N có 4 AO hoá trị, 5e hoá trị (nếu xét toàn bộ nguyên tử thì có 5AO ; 7e).

+ Với N_2: có 10 AO (8 AO hoá trị), 14e (10e hoá trị).

Xét tổ hợp các AO thành MO và giản đồ năng lượng MO theo II (vẽ giản đồ như hình X.5).

HÌNH X.6. Cấu hình e của N_2

+ Điền e vào MO (xem hình X.6).

Kết quả được cấu hình e của N_2 là:

$$N_2 : \sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\,\sigma_{2s}^2\,\sigma_{2s}^{*2}\pi_{x,y}^4\sigma_z^2 \qquad (X.14)$$

+) Tính : $N_{lk} = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3$

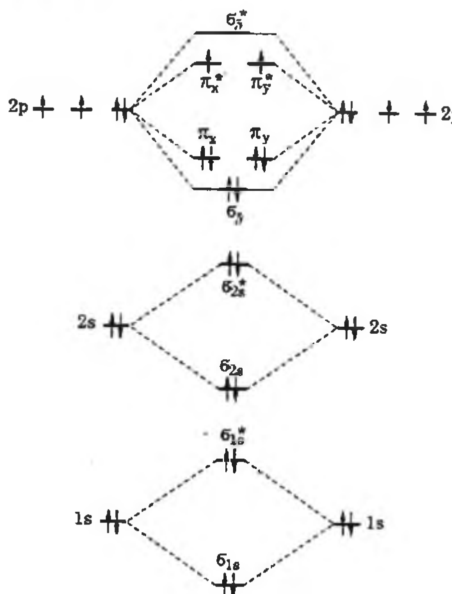
Có thể kết luận: Trong N_2 có liên kết ba $N \equiv N$ (gồm 1 liên kết σ, 2 liên kết π).

b. O_2 :

+) Tiến hành tương tự như trên, chú ý dùng giản đồ năng lượng I.

Ta có cấu hình e của O_2 là (xem hình X.7) :

$$O_2 : \sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_{x,y}^4 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1} \qquad (X.15)$$



HÌNH X.7. Cấu hình e của O_2

+) Từ kết quả đó ta thấy trong O_2 có *2e độc thân*. Như vậy O_2 *là chất thuận từ.*

Kết quả đó hoàn toàn phù hợp với kết quả thực nghiệm. Nói cách khác *thuyết MO giải thích cấu tạo của phân tử oxi O_2 phù hợp với kết quả thực nghiệm.*

+) Tính : $N_{lk} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$. Tuy nhiên không thể kết luận trong phân tử oxi có liên kết đôi, vì có 2 e độc thân.

Để phù hợp với cấu hình e, cũng có nghĩa là để phù hợp với thực nghiệm, nên biểu diễn công thức cấu tạo của O_2 theo một trong các cách[1]:



(1) (2)

Trong nhiều trường hợp không cần xét quá chặt chẽ, chỉ cần dùng 1 giản đồ năng lượng cho A_2 là giản đồ I.

Khi chú ý đến các yếu tố đối xứng đã đề cập thì phải xét tính chẵn (g: grade), lẻ (u: ungrade) của hàm MO, lúc đó phải ghi thêm kí hiệu này vào kí hiệu của hàm MO.

Chẳng hạn, hàm σ chẵn, σ_g, hàm π lẻ, π_u.

Hàm σ chẵn (g) là hàm MO không đổi dấu khi nghịch đảo qua tâm: σ lẻ (u) là hàm Mo đổi dấu khi nghịch đảo qua tâm.

Hàm σ_{lk} trùng với tính g nên viết $\sigma^{lk} = \sigma_g$;

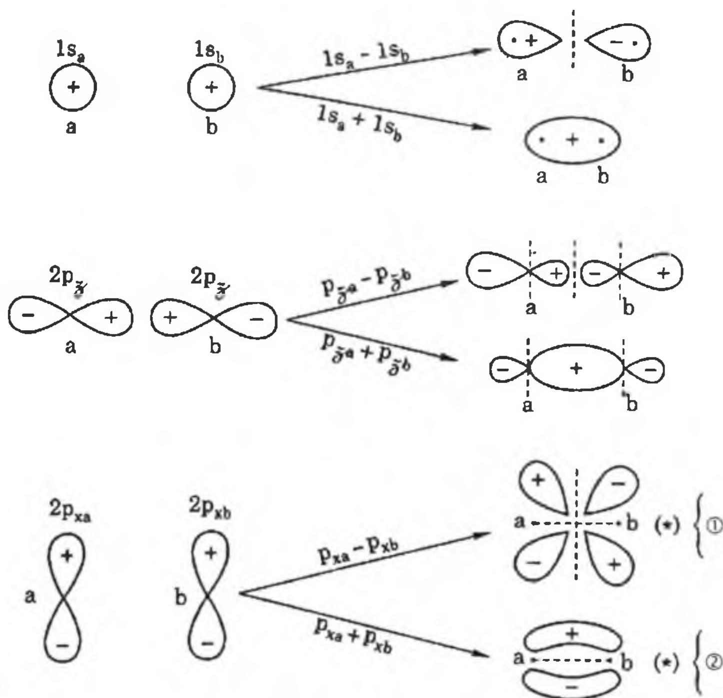
σ_{lk} trùng với tính u nên viết $\sigma^* = \sigma_u$.

Hàm π chẵn (g) là hàm MO không đổi dấu khi phản xạ qua mặt phẳng nút của AO–p_x hay p_y ; hàm π lẻ (u) là hàm MO đổi dấu qua phép phản xạ đó. Cần lưu ý: hàm π chẵn (g) là hàm plk: $\pi^* \equiv \pi_g$;

hàm π lẻ (u) là hàm liên kết: $\pi \equiv \pi_u$.

Để có điều kiện hình dung thêm về hàm sóng và tính chẵn lẻ đó, ta xét hình X.8 sau đây:

[1] Trong hai cách trên, có lẽ nên dùng (1) thì rõ hơn : không nên viết cấu tạo O_2 là O = O, vì cách viết này dễ làm người đọc hiểu sai về cấu tạo thực của O_2.



HÌNH X.8. Minh hoạ sự tạo thành và đặc điểm của MO liên kết, phản liên kết trong trường hợp σ_{1s}, σ_z, π_x

①Hàm này không đổi dấu khi phản xạ qua mặt phẳng (*).

②Hàm này đổi dấu khi phản xạ qua mặt phẳng (*).

Bài tập áp dụng X.2

Hãy giải thích liên kết hoá học trong mỗi phân tử sau đây theo thuyết MO:

a) C_2 ; b) F_2.

Trả lời:

Các nội dung cần đề cập tương tự như ở phần 3a) ở trên. Kết quả như sau:

a) C_2: dùng giản đồ II

Cấu hình e của C_2 là $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2$

(C_2 có độ dài liên kết 1,24 Å, năng lượng liên kết 602 kJ.mol^{-1}).

b) F_2: Dùng giản đồ I

Cấu hình e của F_2 là $\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}$

(F_2 có độ dài liên kết 1,42 Å ; năng lượng liên kết 158 kJ.mol^{-1}).

§3. LIÊN KẾT XICHMA, LIÊN KẾT PI. THUYẾT MO VỀ MỘT SỐ PHÂN TỬ HỢP CHẤT. MÔ HÌNH LIÊN KẾT THEO THUYẾT MO

3.1. Liên kết xichma, liên kết pi

Các khái niệm liên kết σ, liên kết π cũng được dùng trong thuyết MO. Về đặc điểm đối xứng quay đối với mỗi loại liên kết này vẫn áp dụng như đã xét trong thuyết VB (xem mục §.5 chương IX). Ngoài ra cần lưu ý thêm các đặc điểm cụ thể trong phạm vi thuyết MO.

1. Liên kết σ

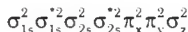
Liên kết σ là liên kết được tạo ra do e phân tử điền vào MO–σ liên kết.

Chẳng hạn trong H_2 (xem bài tập áp dụng X.1) có liên kết σ vì H_2 có cấu hình e là σ^2.

2. Liên kết π

Liên kết π là liên kết được tạo ra do e của phân tử được điền vào MO–π liên kết.

Chẳng hạn trong N_2 với cấu hình e theo (X.14)



$$\sigma_{1s}^2\sigma_{1s}^{*2}\sigma_{2s}^2\sigma_{2s}^{*2}\pi_x^2\pi_y^2\sigma_z^2$$

có 2 liên kết π ứng với phần π_x^2, π_y^2.

Như vậy trong N_2 có liên kết ba, gồm 1 liên kết σ (với σ_z^2) và 2 liên kết π. Ta cũng có thể biểu diễn kết luận đó bằng công thức cấu tạo:



$$N \equiv N$$

3.2. Thuyết MO giải thích liên kết hoá học trong phân tử các hợp chất

1. Phân tử 2 nguyên tử AB

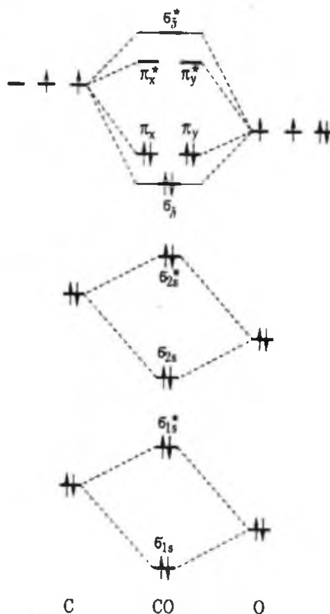
Cần chú ý đầy đủ về sự phù hợp tính đối xứng khi tổ hợp tuyến tính các AO thành MO.

a. Các phân tử AB đẳng e với các phân tử A_2

Trước tiên xét các phân tử AB có tổng số e như ở phân tử A_2. Điểm cần lưu ý là trong giản đồ năng lượng các MO, nguyên tử nào nào có độ âm điện lớn hơn thì AO của nó có vị trí thấp hơn so với AO tương ứng của nguyên tử kia.

Xét phân tử CO. Từ cấu hình e của các nguyên tử:

C: $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$, O: $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$. Vậy CO có 14e như N_2. Người ta nói *CO đẳng e với N_2*. Số lượng các AO hoá trị và do đó số lượng các MO của 2 phân tử này như nhau. Cần lưu ý O có độ âm điện lớn hơn C. Ta có giản đồ năng lượng MO và kết quả điền e vào MO được nêu ra ở hình X.9.



HÌNH X.9. Giản đồ năng lượng MO và cấu hình e của CO

Từ kết quả đó, ta có cấu hình e của CO là:

$$\sigma_{1s}^2\ \sigma_{1s}^{*2}\ \sigma_{2s}^2\ \sigma_{2s}^{*2}\ \sigma_z^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2 \qquad (X.16)$$

Vậy trong CO có liên kết ba gồm 1 liên kết σ, 2 liên kết π. Kết luận đó hoàn toàn tương tự với kết luận về N_2.

Đẳng e với N_2, ngoài CO còn có BF, NO^+,...

b. Một số phân tử AB khác

Để tham khảo thêm về việc áp dụng thuyết MO giải thích liên kết hoá học trong phân tử AB có chú ý đến đối xứng, ta xét phân tử HF.

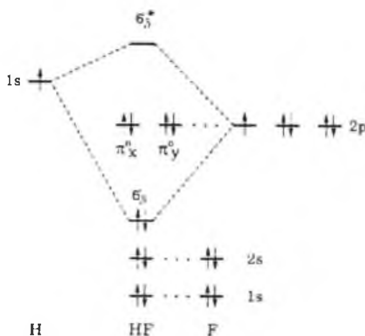
Cấu hình e của H là $1s^1$, vậy 1 H có 1 AO và 1e. F có $1s^2\ 2s^2\ 2p^5$. Về nguyên tắc F có 4 AO hoá trị với 7e kèm theo (không kể $1s^2$ ở bên trong). F có độ âm điện bằng 4,0 ; lớn hơn hẳn độ âm điện của H. Do đó AO–2s của F có năng lượng cách xa AO–1s nên AO–2s này được coi là không tham gia tổ hợp với AO–1s.

Trong 3 AO–2p, AO–$2p_z$ sẽ tổ hợp với AO–1s tạo ra 2 MO–σ ; 2AO–$2p_x$, $2p_y$ có trục vuông góc với nhau và vuông góc với trục của AO–$2p_z$ nên 2 AO này không tham gia được vào tổ hợp trên vì ***không phù hợp về đối xứng***. 2 AO–$2p_x$, $2p_y$ chuyển thành các MO không liên kết, được kí hiệu là π_x^o, π_y^o[1]. Từ đó ta có giản đồ năng lượng các MO và sự điền e vào MO được chỉ ra trên hình X.10. Vậy cấu hình e của HF là:

$$[1s^2 2s^2]\ \sigma_z^2\ \pi_x^{o2}\ \pi_y^{o2} \qquad (X.17)$$

Nếu dùng kí hiệu K để chỉ 1 vỏ s bão hoà, (X.17) được viết lại như sau: $[KK]\ \sigma_z^2\ \pi_x^{o2}\pi_y^{o2}$

Từ kết quả phân bố e có thể kết luận: trong HF có 1 liên kết σ giữa H với F.



HÌNH X.10. Giản đồ năng lượng MO và cấu hình e của HF

[1] Cũng có thể kí hiệu 2 MO đó là n_x, n_y.

2. Một số phân tử có từ 3 nguyên tử trở lên

Về nguyên tắc, thuyết MO có thể giải thích được liên kết hoá học trong nhiều phân tử. Tuy nhiên, bước đầu tìm hiểu về thuyết này, ta xét tiếp một trường hợp nữa là phân tử có từ 3 nguyên tử trở lên với dạng AB_n ($n \geq 3$). Có hai vấn đề cần lưu ý:

– Các yếu tố đối xứng của phân tử (tâm, trục, mặt phẳng).

– Sự tổ hợp các AO của n nguyên tử B để từ đó tạo được các MO thích hợp với AO của A.

Dưới đây sẽ xét một số phân tử thông thường.

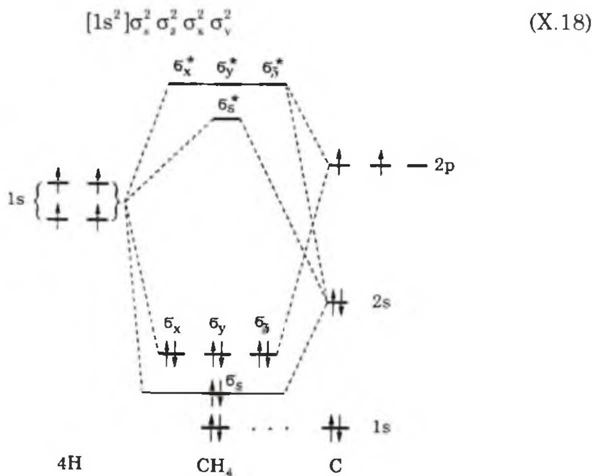
a. CH_4 là phân tử tứ diện điển hình

4H có 4 AO–1s. Các AO này sẽ tạo 4 tổ hợp cộng và trừ (+ và –) thích hợp.

C có 4 AO hoá trị là 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Vậy toàn bộ CH_4 có 8 MO được tạo ra từ 8 AO hoá trị (không tính $1s^2$ của C). 8 MO này đều là MO–σ, có 4 MO–σ năng lượng thấp, đó là 4 MO σ liên kết ; 4 MO còn lại, là các MO phản liên kết. Cần lưu ý 4 MO–σ liên kết có năng lượng khác nhau (giản đồ hình X.11). Điền e vào các MO đó sẽ được cấu hình e của CH_4 là:

$$[1s^2]\sigma_s^2\sigma_z^2\sigma_x^2\sigma_y^2 \qquad (X.18)$$



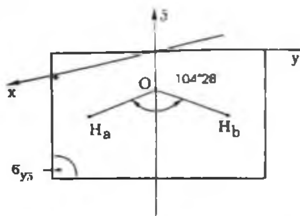
HÌNH X.11. Giản đồ năng lượng MO và cấu hình e của CH_4

Kết quả trên cho thấy trong CH_4 có 4 liên kết σ.

Độ bền của 4 liên kết này không tương đương nhau. Thực nghiệm cho thấy kết luận đó là đúng (xem §1 chương VIII).

b. H_2O là phân tử có góc ($\widehat{HOH} \approx 104°28'$). Sự phân bố không gian các nguyên tử trong H_2O được hình dung như sau: O ở trên trục z, 2 H nằm trong mặt phẳng σ_{yz} (hình X.12).

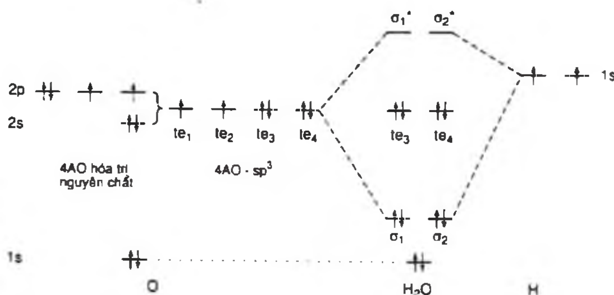
Như vậy H_2O có trục quay C_2 là trục z và 2 mặt phẳng phản xạ là σ_{yz} và σ_{xz} vuông góc với nhau, đều chứa trục z.



HÌNH X.12. Sơ đồ mô tả cấu tạo phân tử H_2O

2H có 2 AO–1s, chúng tạo ra các tổ hợp cộng và trừ.

O có 4 AO hoá trị là 2s, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Để giải thích được trị số góc liên kết do thực nghiệm xác định được, người ta giả thiết rằng nguyên tử oxi trong H_2O có lai hoá sp^3[(1)]. Hai tổ hợp của 2 AO–1s của 2H tổ hợp với 2 trong 4 AO–sp^3 này, tạo ra 4 MO – σ gồm 2 MO liên kết, 2 MO phản liên kết. 2 AO–sp^3 còn lại chuyển thành MO tương ứng. Giản đồ năng lượng các MO σ và kết quả điền e được trình bày trong hình X.13.



HÌNH X.13. Giản đồ năng lượng và cấu hình e của H_2O

---

(1) Ngoài giả thiết này, còn có một số cách giải thích khác, chẳng hạn coi O ở trạng thái nguyên chất hoặc coi O có lai hóa sp. Khái niệm lai hóa dùng ở đây là "mượn" từ thuyết VB.

Ta cớ cấu hình e của H_2O là $[1s^2]$ $б_1^2$ $б_2^2$ te_3^2 te_4^2 (X.19)

Vậy trong H_2O có 2 liên kết σ.

c) CO_2 là một phân tử thẳng, thực nghiệm cho biết $\widehat{OCO} = 180^0$.

CO_2 cũng là phân tử có liên kết π không định cư.

Để giải thích góc thực nghiệm $\widehat{OCO} = 180^0$, người ta giả thiết rằng C có lai hoá sp. Như vậy C có 2 AO lai hóa di_1, di_2 và 2 AO–p nguyên chất là x và y.

Với O, người ta cho rằng do độ âm điện của nó lớn hơn C, nên AO–2s có năng lượng thấp, sẽ không tham gia tổ hợp với C để tạo MO. Vậy mỗi O có 3AO–p tham gia tổ hợp. Từng cặp 2 AO–2p tương ứng của 2O: x với x, y với y, z với z tạo tổ hợp + và –. Ta có 6 tổ hợp đó.

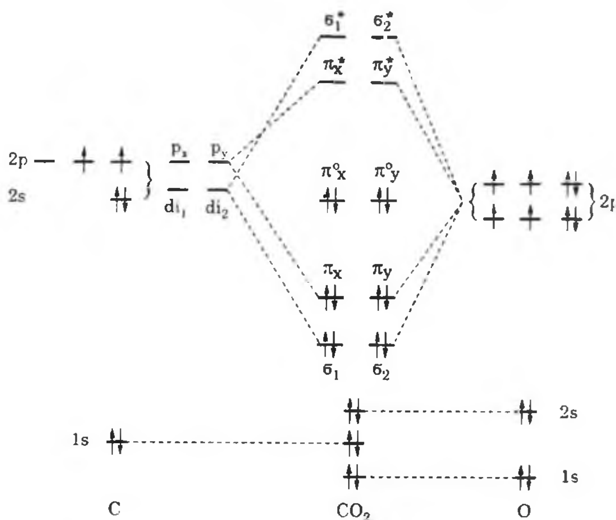
2 tổ hợp của 2 AO–$2p_z$ sẽ tổ hợp với 2 AO–sp của C vì chúng phù hợp nhau về trục đối xứng tạo ra 4 MO–σ : 2 MO liên kết là $б_1$, $б_2$ và 2 MO phản liên kết là σ^*_1, σ^*_2.

1 tổ hợp cộng (+) của 2 AO–$2p_x$ sẽ tổ hợp với 1 AO–$2p_x$ nguyên chất của C, tạo ra 2 MO – π_x: π_x liên kết và π phản liên kết (π^*_x).

Tương tự, 1 tổ hợp cộng (+) của 2 AO–$2p_y$ sẽ tổ hợp với 1 AO–$2p_y$ nguyên chất của C tạo ra 2 MO – π_y: π_y liên kết và π_y phản liên kết (π^*_y).

2 tổ hợp (–) của 2 AO – x, 2 AO – y sẽ chuyển thành 2 MO – π không liên kết: π^o_x, π^o_y.

Giản đồ năng lượng và kết quả sự điền e vào các MO của CO_2 được trình bày trên hình X.14.

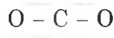


HÌNH X.14. Giản đồ năng lượng MO và cấu hình e của CO_2.

Vậy cấu hình của CO_2 là: $[1s^2\ 2s^2]\ \sigma_1^2 \sigma_2^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{o2}\ \pi_y^{o2}$ (X.20)

Trong CO_2 giữa 2O và C có 2 liên kết σ và 2 liên kết π.

Đáng lưu ý là *2 liên kết π này được giải toả*, nghĩa là 2 liên kết π này dường như "chung" cho cả 3 nguyên tử. Do đó ta có thể biểu diễn công thức cấu tạo của CO_2 như sau:



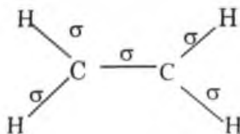
(kí hiệu ..... để chỉ liên kết π giải toả).

Bài tập áp dụng X.3

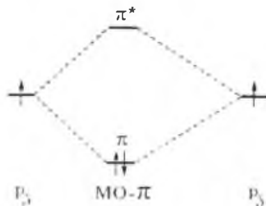
Thực nghiệm cho biết trong C_2H_4 có $\widehat{HCH} = 120^0$. Áp dụng thuyết MO, giải thích liên kết hoá học trong C_2H_4.

Trả lời:

Giả thiết C có lai hoá sp^2, ta có bộ khung liên kết σ như sau:



Mỗi C còn 1 AO–p nguyên chất. Tổ hợp tuyến tính 2AO–p đó (thường là p_z), ta có 2 MO – π. Giản đồ năng lượng và kết quả điền e vào MO – π được chỉ ra ở hình bên.



Vậy trong C_2H_4 có:

– Góc HCC bằng 120^0.

– 1 liên kết *π* giữa 2 nguyên tử C.

3.3. Mô hình liên kết theo thuyết MO

1. Mô hình giải toả

Như đã được trình bày ở phần trên, thuyết MO quan niệm rằng trong phân tử, các e chuyển động trên các MO chung của toàn phân tử.

Vậy, *về nguyên tắc, theo thuyết MO liên kết hoá học giải toả* hay không khu trú (hay không định cư,...).

Đặc điểm giải toả của liên kết được thể hiện ở hình ảnh *liên kết* đó *lan toả* trên toàn hệ, *trên toàn phân tử*.

Nói cách khác, theo thuyết MO, sự hình thành mối liên kết hoá học trong 1 phân tử là kết quả của sự xen phủ các obitan nguyên tử của các nguyên tử trong phân tử đó. Đặc điểm giải toả của liên kết được thể hiện trong biểu thức của 1 MO: Mỗi hàm MO là tổ hợp tuyến tính của tất cả các AO hoá trị có năng lượng gần nhau, phù hợp với nhau về đối xứng của phân tử.

Sự giải toả liên kết này thể hiện trong phân tử có liên kết *π*, đặc biệt là các liên kết *π* tạo thành hệ liên hợp (xem thêm ở phần §4 chương X). Sự giải toả của liên kết *π* có lẽ bắt nguồn từ tính linh động, dễ bị phân cực của liên kết *π* đó. Ngoài ví dụ về CO_2 vừa xét, còn có các trường hợp

khác thường gặp như benzen C_6H_6, butađien C_4H_6... Dựa vào quan niệm giải toả liên kết ta mới giải thích thoả đáng các kết quả thực nghiệm.

2. Mô hình định cư

Thực nghiệm cho biết độ dài của liên kết, góc liên kết.... Nếu áp dụng mô hình liên kết giải toả thì không thể giải thích được các kết quả đó của thực nghiệm.

Do đó ta phải *dùng cả mô hình định cư* của liên kết, nghĩa là phải xét đến liên kết giữa 2 nguyên tử hay liên kết 2 tâm ; có trường hợp phải xét liên kết 3 tâm (như trong B_2H_6: điboran).

Để chuyển mô hình liên kết giải toả thành mô hình liên kết định cư, ta phải áp dụng sự biến đổi toán học đối với các biểu thức của các MO.

Chẳng hạn, để giải thích BeH_2 là phân tử thẳng, ta giả thiết Be có lai hoá sp, kí hiệu 2AO đó là di_1, di_2. Ta có các biểu thức tổ hợp tuyến tính AO thành MO mô tả 2 liên kết trong BeH_2:

$$\psi_1 = c_1 di_1 + c_2(a + b)$$

$$\psi_2 = c_3 di_2 + c_4(a - b)$$

Trong đó a, b là kí hiệu AO – 1s của H_a, H_b.

Một cách gần đúng, coi $c_1 = c_3 = c'$; $c_2 = c_4 = c^*$

Ta có: $$\sigma_1 = \psi_1 + \psi_2 = c'(di_1 + di_2) + 2c''a \qquad (*)$$

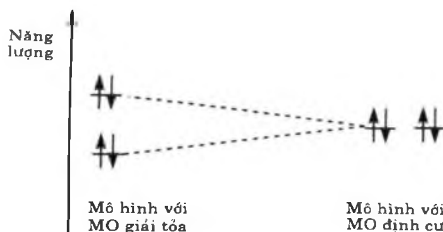
$$\sigma_2 = \psi_1 - \psi_2 = c'(di_1 - di_2) + 2c''b \qquad (**)^{(1)}$$

Rõ ràng trong mỗi biểu thức trên chỉ có 2AO của 2 nguyên tử tham gia tổ hợp, nói cách khác mỗi liên kết đó là một liên kết 2 tâm, liên kết định cư chứ không phải liên kết giải toả như khi dùng hàm ψ_1, ψ_2.

Vẽ hình ảnh, ta có thể mô tả sự biến đổi từ mô hình liên kết giải toả thành mô hình liên kết định cư trong BeH_2 ở hình X.15.

---

(1) Có thể viết $\psi_1 = c_1 2s + c_2(a+b)$; $\psi_2 = c_3 2p_z + c_4(a-b)$. Chú ý đến biểu thức của di_1, di_2, biến đổi thích hợp (*), (**) sẽ thấy trong σ_1, σ_2 xuất hiện AO-2s, $2p_z$ như cách viết ở trên. Ở đây chúng tôi dùng di_1, di_2 để lưu ý ngay cấu tạo thẳng của BeH_2.



HÌNH X.15. Minh hoạ sự biến đổi MO giải toả thành MO định cư cho BeH_2.

Như vậy mô hình với MO liên kết định cư 2 tâm tương ứng mô hình liên kết cặp e của thuyết VB.

Tổng hợp lại ta thấy: *theo thuyết MO, liên kết hoá học trong phân tử có thể được mô tả bằng mô hình MO giải toả và mô hình MO định cư.*

§4. ĐẠI CƯƠNG VỀ PHƯƠNG PHÁP MO HUCKEN

Mong muốn chính đáng của các nhà hoá học là hiểu được một cách bản chất, đầy đủ về cấu tạo phân tử và liên kết hoá học. Cơ sở của vấn đề đó là phải giải phương trình Srôđingơ cho phân tử khảo sát. Mặc dù mới chỉ đề cập sơ lược như ở trên, chúng ta cũng thấy rằng việc này không đơn giản chút nào.

Phương pháp gần đúng dựa vào thuyết MO do Hucken đề xuất đã đáp ứng phần nào mong muốn của các nhà hoá học. Chúng ta sẽ tìm hiểu sơ lược về cơ sở toán học của phương pháp và tập trung vào việc dùng kết quả mà phương pháp này cung cấp.

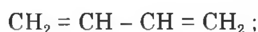
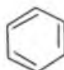
7.1. Sự gần đúng Hucken

1. Sơ lược về lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ có nhiều nguyên tử có liên kết π liên hợp

Hợp chất hữu cơ mà trong phân tử có từ 2 liên kết đôi trở lên được gọi là các *polien. Nếu các liên kết đôi được xen kẽ đều đặn bởi liên kết*

đơn thì hệ đó được gọi là hệ liên kết π liên hợp hay luân hợp. hay tổng quát hơn, được gọi là các *polien liên hợp*.

Loạt hợp chất hữu cơ polien liên hợp điển hình là các hiđrocacbon liên hợp như:


$CH_2 = CH - CH = CH_2$;  ; ...

Butađien – 1,3 Benzen

Trong phạm vi giáo trình này, ta sẽ xét sự gần đúng áp dụng cho các hiđrocacbon liên hợp. *Người ta coi hệ các liên kết σ là cứng nhắc, cố định nên chỉ xét hệ các e–π tạo liên kết π, đó là sự gần đúng e–π.*

Toán tử Hamintơn của hệ các e – π đó được lấy một cách gần đúng

$$\hat{H}_\pi = \sum \hat{H}_\pi \qquad \text{(X.21)}$$

$\hat{H}_\pi$ là toán tử Hamintơn của e – π thứ μ.

Từ phương trình Srôđingơ $\hat{H}\psi = E\psi$ (X.22)

Biến đổi thích hợp, ta thu được biểu thức năng lượng E

$$E = \frac{\int \psi^* \hat{H} \psi \, d\tau}{\int \psi^* \psi \, d\tau} \qquad \text{(X.23)}$$

ψ^* là liên hợp của hàm sóng ψ. Hàm ψ gần đúng tốt nhất là hàm MO – LCAO:

$$\psi = \sum_r c_r \varphi_r \qquad \text{(X.24)}$$

φ_r là AO của e – π thứ r.

Đưa (X.23) vào (X.22) ta thấy: $E = f(c_r)$ (X.25)

Hàm (X.23) sẽ gần đúng tốt nhất nếu $E = E_{min}$. Điều kiện này có nghĩa là:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_r}\right) = 0 \qquad \text{(X.26)}$$

Đó chính là nội dung của nguyên lí biến phân. Với hệ có n – eπ, tức có n AO – φ, ta có hệ phương trình tuyến tính:

$$\left.\begin{aligned} (H_{11} - ES_{11})c_1 + \ldots + (H_{1n} - ES_{1n})c_n = 0 \\ (H_{1n} - ES_{1n})c_1 + \ldots + (H_{nn} - ES_{nn})c_n = 0 \end{aligned}\right\} \qquad \text{(X.27)}$$

Theo thuyết biểu diễn của Cơ học lượng tử, việc tìm hàm sóng ψ theo (X.23) quy về việc tìm bộ hệ số tổ hợp c. Vậy bộ hệ số c_r là ẩn số hay biến số trong hệ (X.27). Để các hệ số c_r không có nghiệm tầm thường, tức không đồng thời bằng 0, định thức của các hệ số trong (X.27) phải bằng không, nghĩa là:

$$\begin{vmatrix} (H_{11} - ES_{11})...(H_{1n} - ES_{1n}) \\ .... \\ (H_{1n} - ES_{1n})...(H_{nn} - ES_{nn}) \end{vmatrix} = 0 \qquad (X.28)$$

Vấn đề đặt ra là *phải tìm được* lời giải hay kết quả của phương trình Srôđingơ cho hệ các e–π là *năng lượng E và hàm sóng ψ hay bộ hệ số c_r*. Để thực hiện được việc đó, ta phải áp dụng các gần đúng do Hucken đề nghị, được gọi là các gần đúng Hucken.

2. Các sự gần đúng Hucken

Năm 1931, Hucken đưa ra 3 sự gần đúng sau đây:

***a.** Tất cả các tích phân Culong H_{rr} (hay H_{ss}) đều bằng nhau, được kí hiệu là α.*

Với: $$H_{rr} = \int \varphi_r \hat{H}_\mu \varphi_r d\tau; \ H_{ss} = \int \varphi_s \hat{H}_\mu \varphi_s d\tau \qquad (X.29)$$

***b.** Tất cả các tích phân trao đổi H_{rs} hay H_{sr} khi r, s cạnh nhau đều bằng nhau, kí hiệu là β; nếu r, s không cạnh nhau thì $H_{rs} = H_{sr} = 0$ (X.30)*

Với: $$H_{rs} = \int \varphi_r \hat{H}_\mu \varphi_s d\tau; \ H_{sr} = \int \varphi_s \hat{H}_\mu \varphi_r d\tau \qquad (X.31)$$

***c.** Tất cả các tích phân xen phủ*

S_{rs} bằng 1 khi r = s, nghĩa là $S_{rr} = S_{ss} = 1,0$ (X.32)

S_{rs} bằng 0 khi r ≠ s, nghĩa là $S_{rs} = S_{sr} = 0,0$ (X.33)

Có thể viết gộp 2 biểu thức đó:

$$S_{rs} = \int \varphi_r \varphi_s d\tau = \delta_{rs} \begin{cases} = 1 \text{ khi } r = s \\ = 0 \text{ khi } r \neq s \end{cases}$$

Phương pháp áp dụng các sự gần đúng trên đây được gọi là phương pháp MO Hucken, thường được viết tắt là phương pháp MOH.

Cần lưu ý về các tích phân α, β: $\alpha < 0$; $\beta < 0$: $|\alpha| >> |\beta|$. α có trị số xấp xỉ bằng năng lượng e – $2p_z$ trong C cô lập. β được xác định từ thực nghiệm.

3. Kết quả lời giải phương trình Srôđingơ cho hệ e–π liên hợp theo phương pháp MOH

Hai kết quả là năng lượng E_i và hàm sóng ψ_i. Chú ý đầy đủ các chỉ số AO và MO, ta có:

$$\psi_i = \sum_{r=1}^{n} c_{ri}\varphi_r \qquad \text{(X.34)}^{(1)}$$

Bộ các hệ số c_{ri} lập thành ma trận sau đây:

$$\begin{vmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} \ldots\ldots c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} \ldots\ldots c_{2n} \\ \ldots\ldots\ldots & & \\ c_{n1} & c_{n2} & c_{n3} \ldots\ldots c_{nn} \end{vmatrix} \qquad \text{(X.35)}$$

Chú ý trong c_{ri}, *r là chỉ số hàng, i là các chỉ số cột.*

Bài tập áp dụng X.4

Áp dụng phương pháp MOH cho gốc allyl $C_3H_5^{\bullet}$ thu được các trị năng lượng và ma trận hệ số tổ hợp hàm sóng như sau:

$$\begin{matrix} E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta; \\ \\ E_2 = \alpha; \\ \\ E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta; \end{matrix} \qquad \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{2} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{2} \end{vmatrix} \qquad \text{(X.36)}$$

1. Hãy viết biểu thức hàm MO theo (X.33)

2. Dùng kí hiệu 8 trong đó phần trên chỉ phần +, phần dưới (có tô đậm) chỉ phần – của hàm AO, chú ý cả giá trị tuyệt đối của hệ số c_{ri}, biểu

---

(1) Kí hiệu C_{ri} phù hợp với quy ước của Hóa học lượng tử. Khi áp dụng có thể viết C_{ir}.

diễn 3 hàm MO đó trên cùng hàng dọc liên tục nhau. Kết hợp với giá trị E_i tương ứng với ψ_i, hãy cho biết hàm ψ_i nào là MO – π liên kết, không liên kết, phản liên kết. Nếu được hãy chỉ rõ số lượng nút ở mỗi ψ_i đó.

3) Điền e – π vào các MO thích hợp.

Trả lời: Hệ C_3H_5 có 3 e–π có thể viết



$CH_2 = CH - CH_2$ hay $CH_2 - CH = CH_2$

Ta có 3 AO–p ứng với 3 e–π đó, được kí hiệu là φ_1, φ_2, φ_3.

Vậy ta có 3 MO–π, kí hiệu là ψ_i ; i = 1 → 3.

1) Từ điều kiện đầu bài, ta có thể tìm được biểu thức hàm MO và trị riêng năng lượng E_i tương ứng theo thứ tự từ năng lượng cao xuống thấp như sau:

$$\psi_3 = \frac{1}{2}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3; \quad E_3 = \alpha - \sqrt{2}\beta$$

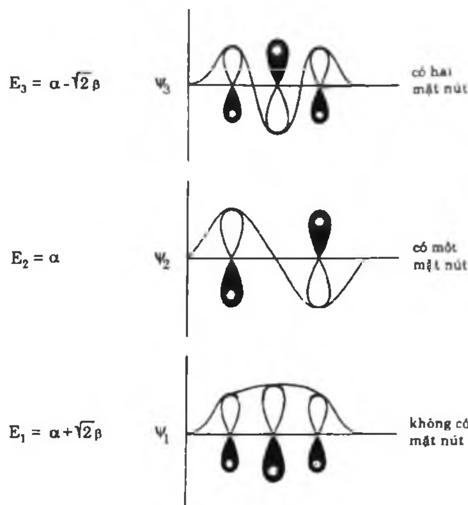
$$\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2; \quad E_2 = \alpha$$

$$\psi_1 = \frac{1}{2}\varphi_1 + \frac{1}{\sqrt{2}}\varphi_2 + \frac{1}{2}\varphi_3; \quad E_1 = \alpha + \sqrt{2}\beta$$

Chú ý α, β đều âm, do đó E_1 âm thấp nhất ; $E_2 = \alpha$ có thể chọn làm chuẩn trên trục toạ độ năng lượng ; E_3 dương nhất.

2) Biểu diễn các hàm sóng trên trục số. Chú ý: $\frac{1}{\sqrt{2}} \approx 0,71$; do đó $\frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{2} \approx 1,4$ (lần).

Ta có hình X.16.



HÌNH X.16. Sự tổ hợp các AO – p_z tạo thành các MO – π trong C_3H_5

Từ hình X.16 ta thấy:

– Sự giải toả các MO – π: mỗi MO đều "trải ra" trên cả 3 hạt nhân 3 nguyên tử C của hệ.

– Hàm ψ_1 không có nút, hàm ψ_2 có 1 điểm nút, hàm ψ_3 có 2 điểm nút (trong không gian là các mặt nút).

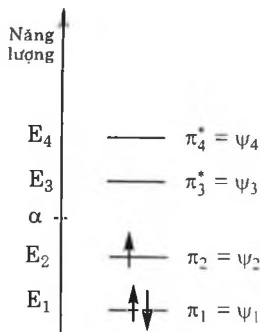
– Hàm ψ_3 ứng với E_3 là năng lượng cao nhất nên ψ_3 là MO – π phản liên kết, π^*.

Hàm ψ_1 ứng với E_1 là năng lượng thấp nhất, ψ_1 là MO – π liên kết, ψ_2 là trung gian, đây là MO – π không liên kết, π^0.

3) Sự điền e – π vào các MO:

Hệ có 3 MO được phân loại như trên, có 3 e – π.

Sự phân bố các e – π này vào M tạo ra cấu hình e – π của hệ là $\pi^2\pi^{01}$ như ở hình X.17.



HÌNH X.17. Giản đồ năng lượng các MO và cấu hình e của C_3H_5.

Bài tập áp dụng X.5

Butađien có 4 e – π: $\overset{(1)}{CH_2} - \overset{(2)}{CH} - \overset{(3)}{CH} - \overset{(4)}{CH_2}$

Sự tính theo phương pháp MOH cho hệ này thu được hai kết quả sau về năng lượng và ma trận hệ số tổ hợp hàm sóng MO:

$$\begin{matrix} E_1 = \alpha + 1{,}618\beta; \\ E_2 = \alpha + 0{,}618\beta; \\ E_3 = \alpha - 0{,}618\beta; \\ E_4 = \alpha - 1{,}618\beta; \end{matrix} \quad \begin{vmatrix} 0{,}3717 & 0{,}6015 & 0{,}6015 & 0{,}3717 \\ 0{,}6015 & 0{,}3717 & -0{,}3717 & -0{,}6015 \\ 0{,}6015 & -0{,}3717 & -0{,}3717 & 0{,}6015 \\ 0{,}3717 & -0{,}6015 & 0{,}6015 & -0{,}3717 \end{vmatrix} \qquad (X.37)$$

Hãy trả lời 3 câu hỏi như ở bài tập áp dụng X.4.

Trả lời:

1) Biểu thức hàm sóng:

$$\psi_1 = 0{,}3717\varphi_1 + 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 + 0{,}3717\varphi_4$$

$$\psi_2 = 0{,}6015\varphi_1 + 0{,}3717\varphi_2 - 0{,}3717\varphi_3 - 0{,}6015\varphi_4$$

$$\psi_3 = 0{,}6015\varphi_1 - 0{,}3717\varphi_2 - 0{,}3717\varphi_3 + 0{,}6015\varphi_1$$

$$\psi_4 = 0{,}3717\varphi_1 - 0{,}6015\varphi_2 + 0{,}6015\varphi_3 - 0{,}3717\varphi_4$$

2) Vẽ hình: Đề nghị bạn đọc thực hiện như ở trên.

3) Giản đồ năng lượng và điền e – π vào các MO:

Theo trị E_i, biểu thức hàm sóng, ta thấy :

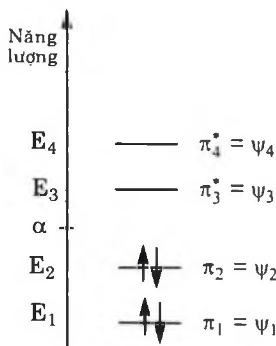
+ Năng lượng cao nhất là E_4. Hàm ψ_4 tương ứng là MO – π phản liên kết, π_4^*.

+ Tiếp đến là E_3 ; có tương ứng ψ_3 cũng là MO plk, π_3^*.

+ Thấp nhất là E_1 ; hàm ψ_1, tương ứng MO – π liên kết, π_1.

+ Tiếp đến là E_2 ; hàm ψ_2 cũng là MO – π liên kết, π_2.

Kết quả được trình bày trong hình X.18.



HÌNH X.18. Giản đồ năng lượng và cấu hình e – π trong hệ butađien.

Với các hệ polien liên hợp của hiđrocacbon mạch hở hay mạch vòng đều áp dụng được phương pháp MOH và cho 2 kết quả như trên.

Khi giải các hệ có số e – π, n ≥ 4 có thể áp dụng lí thuyết nhóm để đơn giản phép tính.

Với các hệ dị tố, là hệ có thêm nguyên tố khác như N, O,... về nguyên tắc cũng giải như các hiđrocacbon, tuy nhiên có thêm các hiệu chỉnh cần thiết.

4.2. Giản đồ phân tử pi

Phần này dành để xem xét việc áp dụng các kết quả tính ở trên vào sự khảo sát một cánh định lượng một số tính chất quan trọng của phân tử. Trước hết, xét các khái niệm và đại lượng tương ứng.

1. Một số khái niệm và đại lượng

Các kết quả tính được của gốc allyl (bài tập áp dụng X.4) sẽ được dùng làm ví dụ minh hoạ cho các đại lượng được xét.

a) Mật độ e – π ở một nguyên tử được kí hiệu là q_r. Biểu thức tính là:

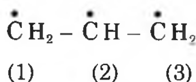
$$q_r = \sum_i n_i c_{ri}^2 \qquad (X.38)$$

r: chỉ thứ tự nguyên tử được xét ; nếu hiđrocacbon liên hợp thì r chỉ thứ tự các nguyên tử C ;

i: chỉ thứ tự MO (cũng là chỉ số cột của hệ số c_{ri}) ;

n_i: số e – π có ở MO – π thứ i.

Chẳng hạn cho gốc allyl:



(1) (2) (3)

Từ (X.36), ta có: $q = n_1c_{11}^2 + n_2c_{12}^2 + n_3c_{13}^2$ (X.39)

Từ hình X.17, ta có $n_1 = 2$; $n_2 = 1$; $n_3 = 0$;

Từ (X.36) ta có giá trị các hệ số, vậy:

$$q_1 = 2.\left(\frac{1}{2}\right)^2 + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^2 + 0 = 1 \rightarrow q_1 = 1.$$

Tính tương tự trên, ta có $q_2 = 1$; $q_3 = 1$.

Như tên gọi của nó, đại lượng q_r cho biết mật độ e – π có trên nguyên tử r (ở đây là C). Kết quả của sự tính q_r cho thấy sự giải toả của e – π, tức là liên kết π.

*** Định lí**

Đối với các hợp chất hữu cơ liên hợp có số chẵn nguyên tử C hay gốc trung hoà (điện) có số lẻ nguyên tử C, mật độ e – p trên mỗi nguyên tử C đều bằng 1.

Bài tập áp dụng X.6

Hãy tính q_r trong butađien để minh hoạ định lí trên.

Trả lời:

Theo hình X.18 ta có $n_1 = 2$; $n_2 = 2$. Từ (X.37) ta có hệ số c_{ri}, nên:

$$q_1 = n_1c_{12}^2 + n_2c_2^2 = 2(0,3717)^2 + 2(0,6015)^2 = 1^{(1)}$$

$$q_2 = n_1c_{21}^2 + n_2c_{22}^2 = 2(0,6015)^2 + (0,3717)^2 = 1$$

$$q_3 = n_1c_{31}^2 + n_2c_{32}^2 = 2(0,6015)^2 + 2(-0,3717)^2 = 1$$

$$q_4 = n_1c_{41}^2 + n_2c_{42}^2 = 2(0,3717)^2 + 2(-0,6015)^2 = 1$$

Kết quả đó phù hợp với kết quả của định lí trên.

** Điện tích π thực[2] trên nguyên tử r: Kí hiệu là Q_r, được xác định theo:*

$$Q_r = Z_r - q_r \qquad (X.40)$$

Trong đó: Z_r là số e – π mà nguyên tử r góp vào hệ e – π của phân tử đang xét ; q_r được tính theo (X.38).

Chẳng hạn với gốc allyl $\dot{C}H_2 - \dot{C}H - \dot{C}H_2$, ta có $Q_1 = Q_2 = Q_3 = 0$

Q_r cho biết điện tích π thực có trên nguyên tử r.

b. Bậc liên kết π[3]: Bậc liên kết π giữa 2 nguyên tử C r, s cạnh nhau được kí hiệu là p_{rs} và được xác định theo biểu thức:

$$p_{rs} = \sum_i n_i c_{ri} c_{si} \qquad (X.41)$$

Các kí hiệu n_i, c_{ri}, c_{si} có ý nghĩa như trên.

Chẳng hạn với gốc allyl: $\dot{C}H_2 - \dot{C}H - \dot{C}H_2$, ta có

$$p_{12} = 2\left(\frac{1}{2}.\frac{1}{\sqrt{2}}\right) + 1\left(\frac{1}{\sqrt{2}}.0\right) = 0,707$$

$$p_{23} = 2\left(\frac{1}{\sqrt{2}}.\frac{1}{2}\right) + 1\left(-\frac{1}{\sqrt{2}}.0\right) = 0,707$$

Vậy trong gốc allyl bậc liên kết giữa $C_1 - C_2$ và $C_2 - C_3$ bằng nhau.

Bậc liên kết π cho biết mức độ (hay số) liên kết giữa 2 nguyên tử đang xét.

Chẳng hạn trong $CH_2 = CH_2$, bậc liên kết π giữa 2 nguyên tử C bằng 1,0 ; trong $CH \equiv CH$ bậc đó bằng 2.

Kết quả tính trên với gốc allyl cho thấy, giữa 2 C cạnh nhau chưa đạt tới độ liên kết π bằng 1,0 ; kết quả đó cũng minh hoạ sự giải toả của liên kết π trong hệ này.

---

(1) Có tác giả viết $q_1 = n_1c_{11}^2 + n_2c_{21}^2$; $q_2 = n_1c_{12}^2 + n_2c_{22}^2$,... Chúng tôi viết thứ tự các chỉ số như trong biểu thức tính để phù hợp với thông lệ quốc tế: chỉ số hàng ứng với thứ tự AO; chỉ số cột ứng với thứ tự MO.

(2) Dịch từ tiếng Anh : net charge.

(3) Cũng có thể gọi đại lượng này là độ hay số liên kết π.

Bài tập áp dụng X.7

Hãy tính bậc liên kết π trong butađien và nhận xét về mức độ giải toả của liên kết π trong hệ này.

Trả lời: Từ số liệu trong bài tập áp dụng X.5, ta có:

$$p_{12} = n_1c_{11}c_{21} + n_2c_{12}c_{22} = 2(0,3717.0,6015 + 0,6015.0,3717) = 0,894$$

$$p_{23} = n_1c_{21}c_{31} + n_2c_{22}c_{32} = 2(0,6015.0,6015 + 0,3717.(-0,3717)) = 0,447$$

$$p_{34} = n_1c_{31}c_{41} + n_2c_{32}c_{42} = 2(0,6015.0,3717 + (-0,3717).(-0,6015)) = 0,894$$

Kết quả đó cho thấy liên kết π trong C_4H_6 giải toả không đều, liên kết đó tập trung ở $C_1 - C_2$ và $C_3 - C_4$ (hai đầu) nhiều hơn ở $C_2 - C_3$ (ở giữa).

* Liên hệ giữa bậc liên kết π với độ dài liên kết: *Theo Cunxơn, đối với hiđrocacbon liên hợp, có sự phụ thuộc tuyến tính giữa p_{rs} với độ dài liên kết d_{rs} như sau:*

$$d_{rs}(\text{Å}) = 1,517 - 0,18p_{rs} \qquad \text{(X.42)}$$

1,517 và – 0,18 được gọi là các hệ số kinh nghiệm.

Bảng X.1. Bậc liên kết π và độ dài liên kết d_{rs} của một số hợp chất

Hiđrocacbon	*Liên kết rs*	p_{rs}	*Độ dài liên kết d_{rs} (Å)*	
			Thực nghiệm	*Tính theo (X.42)*
Etilen		1,000	1,336	1,337
Butađien	1 – 2	0,894	1,342	1,356
	2 – 3	0,447	1,463	1,437

* Bậc liên kết toàn phần giữa 2 nguyên tử C cạnh nhau r, s được định nghĩa như sau: $p_{rs} = 1 + p_{rs}$ (X.43)

1 là bậc của liên kết σ giữa 2 C đó.

Chẳng hạn, bậc toàn phần của liên kết giữa 2C trong C_2H_6 bằng 1 ; C_2H_4 bằng 2; C_2H_2 bằng 3. Bậc toàn phần của liên kết giữa 2 C trong butađien như sau:

$C_1 - C_2$ (hay $C_3 - C_4$) bằng 1,894 ; $C_2 - C_3$ bằng 1.447.

c. Chỉ số hoá trị tự do ở nguyên tử C thứ r, kí hiệu Fr được xác định theo biểu thức:

$$F_r = N_{max} - N_r \qquad (X.44)$$

Trong đó: N_r là số liên kết π ở nguyên tử r, được xác định từ:

$$N_r = \sum_s p_{rs} \qquad (X.45)$$

N_r cho biết mức độ bão hoà của nguyên tử r. N_r càng lớn, nguyên tử r càng bão hoà ; N_r càng bé, nguyên tử r càng kém bão hoà, nghĩa là r càng có nhiều khả năng tạo liên kết mới.

N_{max} là trị số cực đại của N_r.

$$N_{max} = \sqrt{3} \approx 1,732 \qquad (X.46)$$

Trị số này được xác định như sau: ① ② $H_2C = C$ (–$CH_2^{\cdot}$ ③) (–$CH_2^{\cdot}$ ④)

Xét cacbon ② trong gốc trimetylenmetan, lấy $N_r = N_{②} = N_{max} \approx 1,732$.

Khi 1 nguyên tử C thứ r đạt tới N_{max} = 1,732 thì được gọi là C bão hoà.

Như vậy, theo (X.44), *trị số của F_r cho biết khả năng tham gia phản ứng của nguyên tử r.* Cụ thể: *F_r càng lớn nguyên tử r có khả năng tham gia phản ứng càng cao (hay r dễ tham gia phản ứng)* ; và trái lại. Để tiện sử dụng, kết hợp (X.46). Có thể viết lại (X.44) như sau:

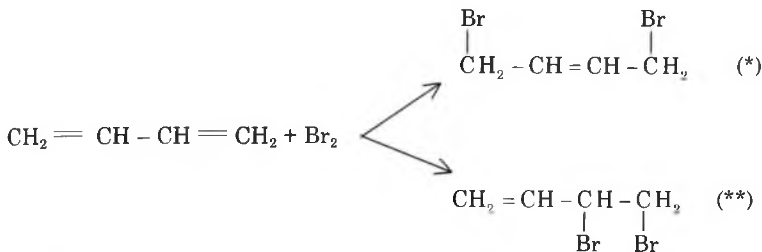
$$F_r = 1,732 - \sum_s p_{rs} \qquad (X.47)$$

Chẳng hạn với butađien, ta có:

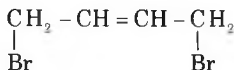
$$F_1 = F_4 = 1,732 - 0,894 = 0,838$$

$$F_2 = F_3 = 1,732 - (0,894 + 0,447) = 0,391$$

Từ kết quả này dễ dàng giải thích được sản phẩm chính của phản ứng C_4H_6 cộng Br_2 theo tỉ lệ số mol 1 : 1 giữa hai chất này. Thật vậy:



Phản ứng xảy ra theo (*) là chủ yếu nên sản phẩm chính là:



2. Giản đồ phân tử π

a) Khái niệm

Giản đồ phân tử π là giản đồ (hay bộ khung) phân tử có ghi rõ:

– Chỉ số hoá trị tự do F_r ở đầu mũi lên xuất phát từ r.

– Bậc liên kết π, p_{rs} ở trên liên kết giữa 2 nguyên tử r và s.

– Mật độ điện tích π, q_r hay điện tích π thực Q_r (có ghi rõ dấu + hay -) ở dưới chân nguyên tử r.

b) Ý nghĩa

Giản đồ phân tử π cho biết sự định lượng hệ các liên kết π không định cư của phân tử. Giản đồ này cho phép xem xét một cách định lượng các tính chất hoá học, đặc biệt là khả năng phản ứng, của phân tử.

c) Một số ví dụ

Butadien   Stiren   Phenol

HÌNH X.19. Giản đồ phân tử π của một số hệ liên hợp thường gặp

4.3. Sơ lược về quy tắc tính thơm của Hucken

Áp dụng phương pháp MOH cho hệ liên hợp vòng cũng là một vấn đề đáng quan tâm.

1. Quy tắc tính thơm hay quy tắc Hucken

Các hệ phẳng 1 vòng chứa các nguyên tử C lai hoá sp^2 có (4k + 2) e–π là các hệ bền (với k ≥ 0 ; nguyên).

Chẳng hạn: k = 0 → hệ có 2 e–π là C_2H_4

k = 1 → hệ có 6 e–π là C_6H_6

....

2. Năng lượng

Mỗi e – π trong hệ này có năng lượng được tính theo biểu thức:

$$E_l = \frac{l^2h^2}{8\pi^2mr^2} \qquad (X.48)^{(1)}$$

Trong đó: r được tính từ độ dài liên kết d ; h là hằng số Plăng ;

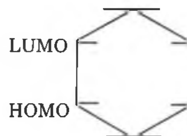
m: khối lượng e

l được gọi là số lượng tử phụ, giá trị có thể có của l là:

$$l = 0 ; \pm 1 ; \pm 2 ; ... \qquad (X.49)$$

(1) Dùng mô hình hạt chuyển động tự do trong hộp thế 1 chiều (xem chương III).

Năng lượng toàn hệ e – π được xếp theo thứ tự từ thấp đến cao, phân bố đối xứng qua tâm đường tròn ; số mức năng lượng bằng số e – π của hệ (Nối từng đôi các mức năng lượng với nhau một cách thích hợp ta được một đa diện đều có số cạnh bằng số e – π là (4k + 2)).



HÌNH X.20. Giản đồ năng lượng của C_6H_6, HOMO và LUMO của hệ

Chẳng hạn với C_6H_6, có 6 mức năng lượng phân bố theo cách trên (hình X.19). Các MO có năng lượng thấp là các MO liên kết hay MO bị chiếm (viết tắt theo từ tiếng Anh là OMO) ; trong đó có MO bị chiếm năng lượng cao nhất là HOMO. Các MO tiếp theo có năng lượng cao hơn được gọi là các MO chưa bị chiếm, trong số đó có MO chưa bị chiếm có năng lượng thấp nhất được gọi theo tiếng Anh là LUMO. Sự chuyển dời e từ HOMO lên LUMO là nguồn gốc tạo ra phổ hấp thụ mà thực nghiệm thu được.

Bài tập áp dụng X.8

Tính số sóng $\bar{\nu}$ (theo cm^{-1}) của phổ hấp thụ khi 1 e – π trong C_6H_6 chuyển từ HOMO lên LUMO. Giả thiết độ dài trung bình của hệ liên kết C – C trong C_6H_6 là 1,50 Å.[1]

Trả lời: Từ (X.48) có $\Delta E = E_{cao} - E_{th} = \dfrac{h^2}{8\pi^2 mr^2}\left(l_{cao}^2 - l_{thấp}^2\right)$

Mà $$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{h}{8\pi^2 mr^2 c}(l_{cao}^2 - l_{thấp}^2) \qquad (X.50)$$

Theo hình X.19, ta thấy $l_{cao} = |\,2\,|$; $l_{thấp} = |\,1\,|$. Thay số vào (X.50), được:

$$\bar{\nu} = \frac{6{,}63.10^{-27}g.cm^2.s^{-1}.(2^2 - 1^2)}{8.(3.14)^2.9{,}1.10^{28}g.(1{,}5.10^8 cm)^2.3{,}0.10^8 cm.s^{-1}}$$

$$\bar{\nu} \approx 41952cm^{-1}$$

---

[1] Nếu vòng n cạnh thì bán kính r của nó được tính từ độ dài liên kết d theo công thức $r = \dfrac{d}{2\sin\dfrac{180}{n}}$.

TÓM TẮT CHƯƠNG X

1. *Phân tử gồm một số có hạn các hạt nhân nguyên tử và các electron chuyển động không ngừng, liên kết với nhau thành một thể thống nhất trong đó các e được phân bố trên các obitan chung của toàn phân tử – là các obitan phân tử, các MO.*

– Một cách gần đúng, các MO được xây dựng như sau: MO chung của toàn phân tử là tổ hợp tuyến tính các MO chỉ chứa 1e – gọi tắt là MO 1e, được lấy gần đúng như sau: khi 1e chuyển động gần hạt nhân hơn so với các hạt nhân khác của phân tử thì AO của e đó được coi là MO 1e của e này. Như vậy MO chung của toàn phân tử là tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử, AO. Nội dung đó được diễn đạt bằng biểu thức:

$$\psi = \sum_{i=1} c_i \varphi_i \qquad \text{(X.1a)}$$

Trong đó:

ψ là MO của phân tử (hay gọi tắt: ψ là MO)

φ_i là AO thứ i.

c_i là hệ số tổ hợp hàm sóng c_i cho biết tỉ lệ đóng góp của AO thứ i vào MO. c_i còn được gọi là trọng số thống kê.

Về nguyên tắc, số AO tham gia tổ hợp (X.1a) càng nhiều thì sự gần đúng càng tốt. Tuy nhiên, nếu số lượng AO nhiều sẽ gây khó khăn cho việc tính. Vì vậy thực tế người ta giới hạn số lượng AO, nên ta viết:

$$\psi = \sum_{i=1}^{k} c_i \varphi_i \qquad \text{(X.1b)}$$

Số lượng MO thu được bằng tổng số AO tham gia tổ hợp (X.1b). Trong sự tổ hợp đó, nguyên lí xen phủ cực đại được tuân thủ.

Đó là nội dung của sự gần đúng obitan phân tử là tổ hợp tuyến tính các obitan nguyên tử, thường được viết tắt là sự gần đúng MO – LCAO[1]. Sự gần đúng này được áp dụng rộng rãi trong Hoá học lượng tử.

---

[1] MO - LCAO là viết tắt của từ tiếng Anh: Molecular Orbitals are the Linear Combination of Atomic Orbitals. Cách viết này cũng rất phổ biến nên ta sẽ dùng trong tài liệu.

– Các MO của 1 phân tử được xếp theo thứ tự năng lượng từ thấp lên cao thành giản đồ năng lượng các MO ; MO ứng với năng lượng thấp được gọi là MO liên kết, MO ứng với năng lượng cao được gọi là MO phản liên kết[1], số lượng 2 loại MO này bằng nhau. Các e được điền vào MO trên cơ sở của nguyên lí năng lượng cực tiểu, nguyên lí Pauli và quy tắc Hund, kết quả ta có cấu hình e của phân tử.

2. Áp dụng thuyết MO giải thích liên kết hoá học trong một số hệ

a. Hệ A_2

Bảng X.1. Kí hiệu AO và MO tương ứng

Trị số m_l của e trong nguyên tử	AO	Kí hiệu MO tương ứng
0	s p_z	σ (đọc là xichma)
1	p_x, p_y	$\pi(\pi_x, \pi_y)$ (đọc là pi)
...	...	...

+ Với A_2:

2 AO–1s tạo ra 2 MOσ_{1s} : σ_{1s} và σ^*_{1s}

2 AO–2s tạo ra 2 MOσ_{2s} : σ_{2s} và σ^*_{2s}

2 AO–2p_z tạo ra 2 MOσ_z : σ_z và σ^*_z

2 AO–2p_x, 2 AO–2p_y tạo ra 4 MO–π : π_x, π_y và π^*_x, π^*_y.

Chú ý với AO–π:

– Các AO–π_x, π_y cùng mức năng lượng.

– π^*_x, π^*_y cùng mức năng lượng. Do đó người ta thường nói: các MO–π suy biến 2 lần (bậc 2).

Quy ước chiều từ trái sang phải là chiều tăng năng lượng MO (từ thấp lên cao), ta có hai giản đồ năng lượng MO cho hệ A_2 như sau:

---

[1] MO phản liên kết, viết tắt là MO plk, được đánh dấu bằng * ở phía trên bên phải của kí hiệu MO; chẳng hạn σ^* : MO – σ plk có năng lượng cao hơn MO – σ liên kết tương ứng.

I: $\sigma_{1s}\ \sigma^*_{1s}\ \sigma_{2s}\ \sigma^*_{2s}\ \sigma_z\ \pi_x\ \pi_y\ \pi^*_x\ \pi^*_y$ (X.12)

II: $\sigma_{1s}\ \sigma^*_{1s}\ \sigma_{2s}\ \sigma^*_{2s}\ \pi_x\ \pi_y\ \sigma_z\ \pi^*_x\ \pi^*_y$ (X.13)

Cụ thể:

– Kết quả được cấu hình e của N_2 là:

$$N_2 : \sigma^2_{1s}\sigma^{*2}_{1s}\ \sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\pi^4_{x,y}\sigma^2_z \quad (X.14)$$

Tính : $N_{lk} = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3$

Có thể kết luận: Trong N_2 có liên kết ba N ≡ N (gồm 1 liên kết σ, 2 liên kết π).

– O_2 : Tiến hành tương tự như trên, chú ý dùng giản đồ năng lượng I. Ta có cấu hình e của O_2 là:

$$O_2 : \sigma^2_{1s}\sigma^{*2}_{1s}\sigma^2_{2s}\ \sigma^{*2}_{2s}\sigma^2_z\pi^4_{x,y}\pi^{*1}_x\pi^{*1}_y \quad (X.15)$$

Vậy trong O_2 có 2e độc thân, thuận từ, phù hợp với kết quả thực nghiệm.

$N_{lk} = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$; tuy nhiên không thể kết luận trong phân tử oxi có liên kết đôi, vì có 2 e độc thân.

Từ kết quả trên ta thấy:

Liên kết σ là liên kết được tạo ra do e phân tử điền vào MO–σ liên kết

Liên kết π là liên kết được tạo ra do e của phân tử được điền vào MO–π liên kết.

b. Hợp chất AB_n ($n \geq 1$)

n = 1 → xét tương tự hệ A_2.

$n \geq 2$, cần chú ý thêm: Các yếu tố đối xứng của phân tử: sự tổ hợp AO của n nguyên tử B trước khi tạo tổ hợp với AO của nguyên tử A ; khi giải thích, ở mức độ đại cương, có thể kết hợp giả thuyết lai hoá (nói đúng hơn, đó là sự nhóm hoá các AO theo đối xứng).

Một số cấu hình e của phân tử theo thuyết MO :

CH_4 là: $[1s^2]\sigma^2_s\ \sigma^2_z\ \sigma^2_x\ \sigma^2_y$ (X.18)

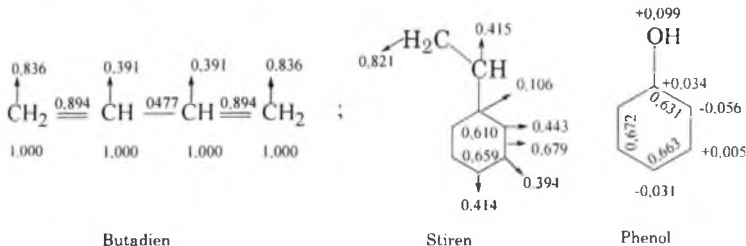
H_2O là $[1s^2]\ \sigma_1^{\ 2}\ \sigma^{*}{}_2\ te_3^{\ 2}\ te_4^{\ 2}$ (X.19)

CO_2 là: $[1s^2\ 2s^2]\ \sigma_1^2\sigma_2^2\ \pi_x^2\ \pi_y^2\ \pi_x^{o2}\ \pi_y^{o2}$ (X.20)

Theo thuyết MO mô hình liên kết là giải toả trên toàn phân tử (hệ).

3. Phương pháp MO Hucken

Hệ polien phẳng liên hợp được xét gần đúng e–π bằng cách giải phương trình Srôđingơ cho hệ đó. Ba sự gần đúng của Hucken làm đơn giản hoá việc giải hệ phương trình thế kỉ, dẫn tới thí nghiệm (kết quả) hàm sóng Ψ_π và năng lượng E_π tương ứng, từ đó tách được ba tham số hoá học lượng tử : mật độ điện tích π là q_r, bậc liên kết π là p_{rs} và chỉ số hoá trị tự do F_r. Ba tham số này được đưa lên sơ đồ phân tử π, ví dụ:



HÌNH X.19. Giản đồ phân tử π của một số hệ liên hợp thường gặp

BÀI TẬP

X.1. Hãy cho biết các luận điểm cơ sở của thuyết MO và ví dụ để minh hoạ từng luận điểm đó.

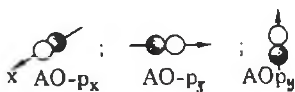
X.2. Lời giải bài toán H_2^+ của thuyết MO cho những kết quả nào? Hãy phân tích rõ ý nghĩa của từng kết quả đó.

X.3. Thế nào là sự gần đúng MO–LCAO? Hãy cho biết số lượng các MO thu được từ sự gần đúng đó ; nêu ví dụ minh hoạ.

X.4. Thế nào là MO liên kết, MO phản liên kết?

X.5. Hãy cho biết kí hiệu các MO tương ứng với AO.

X.6*. Hãy dùng kí hiệu mô tả MO liên kết (tổ hợp +), MO phản liên kết (tổ hợp –) từ mỗi cặp AO tương ứng trên. Chỉ rõ mặt nút của MO (nếu có).



X.7. Trong các MO ở bài tập (X.5). MO nào suy biến, không suy biến? Tại sao?

X.8. Hãy cho biết các giản đồ năng lượng MO của hệ A_2, A là nguyên tố chu kì 2. Mỗi sơ đồ đó áp dụng cho những nguyên tố nào? Tại sao?

X.9. Thế nào là liên kết σ, π theo thuyết MO? So sánh khái niệm đó giữa thuyết MO với thuyết VB.

X.X. Giải thích liên kết hoá học trong N_2, O_2 theo thuyết MO và so sánh kết quả thu được với kết quả do thuyết VB đưa ra.

X.11*. Hãy nêu rõ điều kiện cấu tạo phân tử để một chất là chất thuận từ, nghịch từ.

X.12. Cần phải biểu diễn công thức cấu tạo của N_2, O_2 như thế nào để phù hợp với kết quả thu được từ thuyết MO?

X.13*. Dùng thuyết MO, hãy giải thích liên kết hoá học trong:

a) LiH ; b) BF ; c) BN ; d) NO^+ ; e) NO^-

X.14. Hãy đưa ra giản đồ năng lượng MO để chứng tỏ rằng 4 liên kết σ trong CH_4 là không tương đương nhau về độ bền (của liên kết).

X.15*. Hãy trình bày việc áp dụng thuyết MO giải thích cấu tạo của H_2O nếu giả thiết O trong đó lai hoá a) sp^3 ; b) sp. Giả thiết nào phù hợp hơn với thực nghiệm?

X.16*. Hãy trình bày việc áp dụng thuyết MO giải thích liên kết hoá học trong CO_2. Nếu cho rằng C không lai hoá sp mà chỉ áp dụng điều kiện: AO–2s và các tổ hợp (–) cho AO–$2p_x$, $2p_y$ của O không tham gia tổ hợp mà chỉ chuyển thành $2s^2$; π_x^o; π_y^o trong CO_2 thì giản đồ năng lượng các MO của CO_2 sẽ được vẽ như thế nào? Hãy trình bày cụ thể.

X.17. Xuất phát từ căn cứ nào để kết luận: theo thuyết MO, liên kết hoá học nói chung là liên kết giải toả. Sự giải toả đó của liên kết được hiểu như thế nào? Hãy cho ví dụ minh hoạ.

X.18. Thế nào là liên kết định cư (khu trú)? Hãy cho ví dụ minh hoạ. Liên hệ giữa liên kết định cư và giải toả?

X.19. Hãy cho biết nội dung 3 sự gần đúng do Hucken đề nghị áp dụng cho lời giải phương trình Srôđingơ của hệ e–π liên hợp (luân hợp).

X.20*. Hãy cho biết biểu thức tính, ý nghĩa, ví dụ về mỗi đại lượng sau đây:

Mật độ e–π, q_r ; điện tích π thực Q_r.

Bậc liên kết π giữa 2 nguyên tử C cạnh nhau p_{rs} ; bậc toàn phần P_{rs}.

Chỉ số hoá trị tự do F_r.

X.21. Hãy cho biết liên hệ giữa p_{rs} với độ dài liên kết d_{rs}.

X.22*. Hãy tính điện tích q_r ở mỗi nguyên tử C trong mỗi hệ sau:

a) Cation allyl $C_3H_5^+$; b) Anion allyl $C_3H_5^-$.

X.23. Thế nào là giản đồ phân tử π? Ý nghĩa của giản đồ đó. Hãy nêu ví dụ minh hoạ.

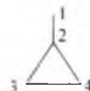
X.24*. Áp dụng phương pháp MOH cho metylenxyclopropen (kí hiệu thứ

tự các nguyên tử được chỉ ra như hình bên cạnh). thu được 2 kết quả:

Năng lượng $E_1 = \alpha + 2,170$; $E_2 = \alpha + 0,311$

Hàm sóng $\psi_1 = 0,278\varphi_1 + 0,612\varphi_2 + 0,524\varphi_3 + 0,524\varphi_4$.

$\psi_2 = 0,814\varphi_1 + 0,253\varphi_2 + 0,368\varphi_3 + 0,368\varphi_4$.



1) Hãy vẽ giản đồ năng lượng và điền e–π vào MO

2) Tính q_r, Q_r ở mỗi nguyên tử C của hệ.

3) Tính bậc liên kết π, chỉ số hoá trị tự do cho hệ đó.

X.25. Xét hệ hexatrien:

1) Tính năng lượng hệ các e–π (có vẽ giản đồ năng lượng và điền e–π vào MO).

2) Giả thiết độ dài trung bình liên kết C–C bằng 1,40 Å ; tính $\bar{\nu}$ khi 1e chuyển dời từ HOMO → LUMO (bài này không bắt buộc sinh viên phải làm).

Chương XI

ĐẠI CƯƠNG VỀ PHỨC CHẤT

Mở đầu

Đối tượng khảo sát của chương này là phức chất (hay hợp chất phức), có phần khác với hợp chất hoá học thông thường cả về thành phần, cấu tạo, tính chất.

Hợp chất phức có thể được tổng hợp (điều chế) trong phòng thí nghiệm, mà cũng có sẵn trong thiên nhiên (như diệp lục tố), trong cơ thể người (như hemoglobin). Do đó hợp chất phức có nhiều ứng dụng.

Mục tiêu

Về nội dung : Có hai vấn đề chính

1. Một số vấn đề chung về phức chất, bao gồm các khái niệm, tên gọi, đồng phân.

2. Giải thích liên kết hoá học trong phức chất.

Về phương pháp :

Nhận thức được sự đa dạng của thế giới tự nhiên.

§1. MỞ ĐẦU

1.1. Khái niệm

1. Phức chất là gì?

Phức chất là tập hợp các nguyên tử gồm : nguyên tử hay ion được gọi là hạt trung tâm và các phân tử, ion liên kết hoá học với hạt trung tâm đó.

Thông thường ta xét phức chất có 1 hạt trung tâm (1 nhân).

Chẳng hạn : $Fe(CO)_5$ (pentacacbonyl sắt), hay $K_2[CuCl_4]$ (kali tetracloro đồng (II)),...

Qua 2 ví dụ trên ta thấy phức chất là chất phức tạp, khác với các chất hoá học thông thường đã xét ở trên.

2. Hạt trung tâm

Nguyên tử hay cation mà phân tử, ion khác liên kết với nó để tạo ra phân tử phức chất được gọi là trung tâm (hạt tạo phức hay nhân của phức).

Trong nhiều phân tử phức chất, hạt trung tâm là nguyên tử hay cation của ***kim loại chuyển tiếp*** như Fe, Co, Ni, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+},...

3. Phối tử

a) Phân tử hay anion liên kết hoá học trực tiếp với hạt trung tâm được gọi là phối tử. Phối tử là phân tử như H_2O, NH_3,... ; hay anion như X^- (X là halogen), OH^-, CN^-, SO_4^{2-},...

b) Điều kiện để 1 phân tử (hay 1 anion) có thể trở thành 1 phối tử là nó ***phải có đôi e riêng*** (chuyển động trong MO tương ứng).

Chẳng hạn trong NH_3 có 1 đôi e riêng của N, $\ddot{N}H_3$. Anion luôn có đôi e riêng, chẳng hạn Cl^- có tới 4 đôi e riêng ở vỏ hoá trị.

c) Số đôi e riêng của 1 phân tử hay ion có thể tham gia liên kết với hạt trung tâm được gọi là số răng của phối tử.[1]

Dựa vào số đôi e riêng hay số răng đó, các phối tử được phân loại như sau :

+ *Phối tử 1 răng* là phối tử chỉ có *1 đôi e riêng* tham gia liên kết tạo phức.

Trường hợp này rất phổ biến.

– Các anion : X^-, OH^-, CN^-, SCN^-, NO_2^-, NO_3^-, $HCOO^-$,...

---

[1] Có tác giả dùng từ "dung lượng" của phối tử để thay cho từ "răng". Lúc đó ta sẽ viết : phối tử có dung lượng 1, 2, 3,...

– Các phân tử : $\ddot{N}H_3$, $H_2\ddot{O}$, $C_5H_5\ddot{N}$ (piriđin, viết tắt là pi), $C\ddot{O}$, $R_2\ddot{S}$, (R là gốc ankyl C_nH_{2n+1}), ...

+ *Phối tử nhiều răng* là phối tử có *đồng thời nhiều đôi e riêng* tham gia liên kết tạo phức.

– 2 răng : $H_2\ddot{N}-(CH_2)_2-\ddot{N}H_2$ (etylenđiamin, viết tắt là en).

$\ddot{N}C_5H_4-C_5H_4\ddot{N}$ (2, 2 – đipiriđin, viết tắt là dipi)

– 3 răng :

$H_2\ddot{N}-(CH_2)_2-\ddot{N}H-(CH_2)_2-\ddot{N}H_2$ (đietylentriamin, đien)

– 4 răng :

$H_2\ddot{N}-(CH_2)_2-\ddot{N}H-(CH_2)_2-\ddot{N}H-(CH_2)_2-\ddot{N}H_2$

(trietylentetramin, trien)

– 6 răng :

$$\begin{matrix} {}^{-}OOC & & & & CH_2-COO^{-} \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & CH_2-\ddot{N}-(CH_2)_2-\ddot{N} & & \\ & \nearrow & & \searrow & \\ {}^{-}OOC-CH_2 & & & & CH_2-COO^{-} \end{matrix}$$

Anion của axit etylenđiamin tetraaxetic, viết tắt là EDTA.

4. Số phối trí

Số lượng phối tử liên kết hoá học trực tiếp với hạt trung tâm được gọi là số phối trí của hạt trung tâm đó.

Chẳng hạn với $Fe(CO)_5$ thì Fe có số phối trí bằng 5 ; $K_2[CuCl_4]$ thì Cu^{2+} có số phối trí bằng 4,...[1]

5. Cầu nội, cầu ngoại

Khái niệm : *Phần của phân tử phức chất gồm hạt trung tâm và các phối tử được gọi là cầu nội phối trí, gọi tắt là cầu nội.*

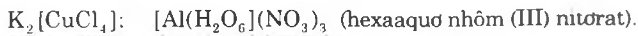
Cầu nội được đặt trong móc vuông [...].

Phần còn lại của phân tử phức đó, là cầu ngoại.

---

[1] Xem thêm ở phần 1.3 dưới đây.

Chẳng hạn:



$\underbrace{K_2}\underbrace{[CuCl_4]}$: $\underbrace{[Al(H_2O_6]}\underbrace{(NO_3)_3}$ (hexaaquơ nhôm (III) nitơrat).

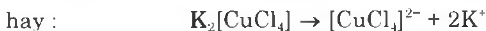
Cầu ngoại cầu nội   cầu nội   cầu ngoại

Từ sự phân tích ví dụ trên ta thấy cũng có thể đưa ra 2 khái niệm đó như sau : Trong 1 phân tử phức chất, phần đặt trong móc vuông [...] là cầu nội, phần ngoài móc vuông là cầu ngoại.

Nếu một phức chất tan ra và phân li thì thu được phần cầu nội, cầu ngoại riêng.



Chẳng hạn : $[Al(H_2O)_6](NO_3)_3 \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+} + NO_3^-$



hay : $K_2[CuCl_4] \rightarrow [CuCl_4]^{2-} + 2K^+$

Nếu phân tử phức chất tan và phân li thì cầu nội thường được dùng để thay thế cho phân tử đó và ta có *ion phức*. Trong thực tế người ta thường dùng ion phức thay cho cả phân tử phức.

Có một số phức không phân li được như $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $[Pt(NH_3)_2]Cl_2$ (điamino platin (II) clorua)...

1.2. Tên gọi của phức chất[1]

Hiện nay, tên gọi của các phức chất được nêu ra dựa vào một số quy tắc sau đây :

1. Tên của phối tử

a) Phối tử là *anion* : tên của anion cộng thêm đuôi o.

Chẳng hạn Cl^- : cloro, CN^- : xiano, OH^- : hiđroxo, SCN^- : thioxianato, $S_2O_3^{2-}$: thiosunfato,...

b) Phối tử là *phân tử trung hoà* : gọi tên theo từng trường hợp cụ thể như sau : H_2O : aquơ, NH_3 : amin, CO : cacbonyl,...

Số lượng của phối tử được chỉ bằng các *từ đặt trước* tên của phối tử như sau : 1 là *mono*, 2 là *đi*, 3 là *tri*, 4 là *tetra*, 5 là *penta*, 6 là *hexa*, 7 là *hepta*,...

Chẳng hạn: $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ đọc là hexaaquơ (hay hexaquơ) nhôm (III),...

---

[1] Có tác giả dùng : Danh pháp của phức chất.

2. Tên của phức chất

a) Phức chất có *cầu nội là ion dương* (+) : Tên gọi của phức này gồm tên phối tử và tên của hạt trung tâm mà ở đây là cation kim loại có lưu ý tới *số oxi hoá* của nó (kí hiệu bằng số La Mã).

Chẳng hạn : $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ được gọi tên là tetraamin đồng (II),

$[Fe(SCN)]^{3+}$ được gọi tên là thioxianato sắt (III),...

b) Phức chất có *cầu nội là ion âm* (–) : Tên gọi của phức này gồm tên phối tử và tên của cation (là hạt trung tâm) thêm đuôi ***at*** có lưu ý số oxi hoá của nó (kí hiệu bằng số La Mã).

Chẳng hạn : $[CuCl_4]^{2-}$ được gọi tên là tetracloro cuprat (II),

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ được gọi tên là hexaxiano ferat (II),...

c) Phức chất là *phân tử trung hoà* được gọi tên theo quy ước thông thường.

Chẳng hạn $Ni(CO)_4$ được gọi tên là tetracabonyl niken.

1.3. Phân loại các phức chất

Có một số căn cứ khác nhau để phân loại các phức chất.

Dưới đây ta xét một số cách phân loại thường dùng.

1. Dựa vào số phối trí

Số lượng các phối tử trong một phân tử hay ion phức liên hệ mật thiết với hình dạng không gian của phức đó. Vì vậy ta sẽ đề cập đồng thời cả hai vấn đề đó.

a) ***Số phối trí 2 :*** Thực tế ít gặp trường hợp này. Các cation Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+} có thể tạo ra các ion phức có *số phối trí 2 với dạng đường thẳng*.

Chẳng hạn : $[CuCl_2]^-$ hay $[ClCuCl]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$, $Hg(CN)_2$,...

b) ***Số phối trí 3*** : Thực tế cũng ít gặp trường hợp này. Đã phát hiện được $[HgI_3]^-$ có hình *tam giác đều* tâm là Hg^{2+}.

c) ***Số phối trí 4 :*** Thường gặp các phân tử hay ion phức có số phối trí 4. Có 2 dạng hình học ứng với trường hợp này :

– Các ion phức có hình *tứ diện đều* được tạo ra khi cation trung tâm *không có AO–d tham gia* liên kết. Đó là các trường hợp :



$[BeF_4]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$,...

– Các ion phức có hình *vuông phẳng* được tạo ra khi cation trung tâm *có AO–d tham gia liên kết*. Đó là các trường hợp : $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$, $[PtCl_4]^{2-}$...

d) ***Số phối trí 5 :*** Tương tự với trường hợp số phối trí bằng 3, trường hợp này ít gặp. Một số phân tử thuộc loại này có hình *lưỡng tháp tam giác* như $Fe(CO)_5$, $Mn(CO)_5$,.. hoặc hình *tháp vuông* như $NiBr_3[P(C_2H_5)_3]_2$.

e) ***Số phối trí 6 :*** Thường gặp ion phức loại này. Chúng có hình *bát diện đều* hay *bát diện biến dạng* $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $[TiF_6]^{3-}$; $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$,...

2. Dựa vào đặc điểm của phối tử

a) Phức aquơ là phức có phối tử H_2O như $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$.

b) Phức aminoacat là phức có phối tử NH_3 như $[Cu(NH_3)_4]SO_4$.

c) Phức hiđroxo là phức có phối tử OH như $K_2[Zn(OH)_4]$.

d) Phức axiđo là phức có phối tử gốc axit như $K_4[Fe(CN)_6]$.

e. Phức hỗn tạp hay phức hỗn hợp là phức có đồng thời 2 loại phối tử khác nhau trong 1 cầu nội như : $[Pt(NH_3)_4(H_2O)_2]Cl_4$.

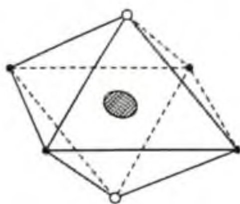
1.4. Hiện tượng đồng phân

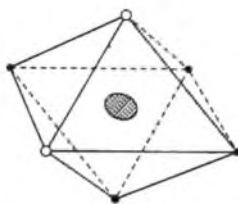
Phức chất cũng có các dạng đồng phân.

1. Đồng phân hình học (đồng phân cis, trans)

Đồng phân này xuất hiện khi có sự phân bố khác nhau của 2 phối tử giống nhau so với mặt phẳng chứa hạt trung tâm.

Chẳng hạn $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ hình bát diện đều có đồng phân cis – trans do sự phân bố khác nhau của $2Cl^-$ so với mặt phẳng chứa ion trung tâm Co^{3+}.





Dạng trans cho màu xanh lục *Dạng sis cho màu lam tím*

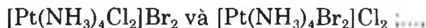
HÌNH XI.1. Minh hoạ đồng phân hình học của $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$

2. Đồng phân ion hoá

Đồng phân này xuất hiện khi các chất có thành phần hoá học như nhau nhưng kết quả phân li ra các ion khác nhau. Chẳng hạn :



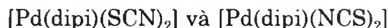
$[Co(NH_3)_4Cl_2]NO_2$ và $[Co(NH_3)_4ClNO_2]Cl$,



$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ và $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$;....

3. Đồng phân muối

Đồng phân này xuất hiện khi các phối tử có liên kết với hạt trung tâm ở các vị trí khác nhau như SCN^- trong 2 phức sau đây :



$[Pd(dipi)(SCN)_2]$ và $[Pd(dipi)(NCS)_2]$

§2. THUYẾT PAULING GIẢI THÍCH LIÊN KẾT HOÁ HỌC TRONG PHỨC CHẤT

Cũng như đối với các hợp chất hoá học thông thường, các nhà khoa học kế tiếp nhau đã đưa ra các học thuyết để giải thích liên kết hoá học trong phức chất. Ở đây chúng ta sẽ xét một cách đại cương các thuyết thường được áp dụng. Trước hết là xét thuyết Pauling, thực chất là thuyết VB về liên kết hoá học trong phức chất.

2.1. Luận điểm cơ sở

Liên kết hoá học trong phức chất được thực hiện do sự xen phủ giữa AO có đôi e riêng của phối tử với AO lai hoá chưa bị chiếm[1] *có định hướng không gian thích hợp của hạt trung tâm.*

Khi thực hiện liên kết, phối tử cho đôi e riêng còn hạt trung tâm có AO chưa bị chiếm sẽ nhận đôi e đó. Như vậy thực chất liên kết hoá học giữa phối tử và hạt trung tâm trong phức chất là *liên kết cho nhận hay liên kết phối trí.*

Hạt trung tâm được xét chủ yếu là các ion dương (+) của các nguyên tố kim loại chuyển tiếp. Các AO trống của ion trung tâm phải là các AO lai hoá khi tham gia liên kết phối trí để tạo phức với phối tử. Các ví dụ cụ thể sẽ được nêu trong phần 2.2.

2.2. Các trường hợp

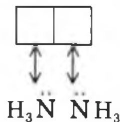
Nội dung phần này được xét dựa vào các trường hợp lai hoá AO của ion trung tâm.

1. Lai hoá sp

Ion trung tâm có 2 AO–sp được phân bố trên một đường thẳng nên phức chất được tạo thành có dạng đường thẳng.

Ví dụ XI.1 : Ta hãy xét ion phức $[Ag(NH_3)_2]^+$. Ag^o (Z = 47) có cấu hình e là $[Kr]4d^{10}5s^1$. Khi Ag^o mất 1e ở vỏ 5s tạo ra ion Ag^+ có cấu hình e là $[Kr]4d^{10}$. Để tạo được liên kết phối trí với 2 phân tử NH_3, Ag^+ có lai hoá sp giữa 1 AO–5s với 1 AO–5p (p_z). Mỗi phân tử NH_3 có 1 đôi e riêng (được kí hiệu là . .) thực hiện 1 liên kết cho nhận với 1 AO–sp đó.

Ta có thể biểu diễn 2 liên kết phối trí đó như sau :



[1] AO chưa bị chiếm còn có thể được gọi là AO rỗng hay hay AO trống.

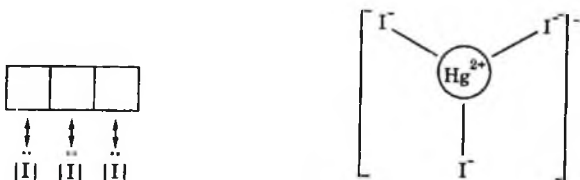
Khi hiệu ↕ được dùng để chỉ liên kết phối trí giữa AO trống của ion trung tâm với đôi e riêng của phối tử. Liên kết cho nhận hay liên kết phối trí đó giữa NH_3 với Ag^+ có thể coi gần đúng như liên kết σ thông thường. Ta có thể biểu diễn cấu tạo thẳng của $[Ag(NH_3)_2]^+$ như sau : $[H_3N - Ag - NH_3]^+$.

2. Lai hoá sp^2

Ion trung tâm có 3 AO–sp^2 còn trống, 3 đỉnh của 3 AO này là 3 đỉnh của một tam giác đều có tâm là ion trung tâm.

Ví dụ XI.2 : Hãy xét ion phức $[HgI_3]^-$. Ion Hg^{2+} có cấu hình e là [Xe] $4f^{14}5d^{10}$. Vì vậy Hg^{2+} có lai hoá sp^2 giữa 1 AO–6s với 2 AO–6p (p_x, p_y).

Trong mỗi phối tử I^- có 4 đôi e riêng [: Ï :] ⁻. Mỗi ion này đưa ra một đôi e riêng thực hiện liên kết phối trí với 1 AO–sp^2 trống của Hg^{2+}. Sự liên kết đó và kết quả được biểu diễn trong hình XI.2.



HÌNH XI.2. ① *liên kết phối trí giữa phối tử I^- với Hg^{2+}*
② *Hình dạng của ion $[HgI_3]^-$*

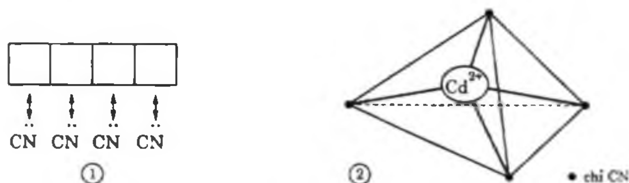
Thực tế ít gặp phức chất trong đó ion trung tâm có lai hoá sp^2.

3. Lai hoá sp^3

Ion trung tâm có 4 AO–sp^3 trống tạo 4 liên kết cho nhận với 4 phối tử. Dạng không gian của phức chất này có hình tứ diện đều với tâm là ion trung tâm.

Trường hợp này thường gặp, chẳng hạn như $[BeF_4]^{2-}$, $[BF_4]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$, $[Cd(CN)_4]^{2-}$...

Ví dụ XI.3 : Hãy xét ion phức $[Cd(CN)_4]^{2-}$. Ion Cd^{2+} có cấu hình e là $[Kr]4d^{10}$. Trong Cd^{2+} có lai hoá sp^3 giữa 1 AO–5s với 3 AO–5p tạo ra 4 AO chưa bị chiếm. Mỗi phối tử CN^- có 1 đôi e riêng ở N. $C\ddot{N}^-$. Bốn liên kết phối trí giữa $4C\ddot{N}^-$ với 4 AO–sp^3 trống của Cd^{2+} tạo ra một tứ diện đều có tâm là Cd^{2+}. Hình XI.3 mô tả liên kết trong $[Cd(CN)_4]^{2-}$ và hình dạng của nó.



HÌNH XI.3

① Bốn liên kết phối trí giữa 4 phối tử $C\ddot{N}^-$ với 4 AO–sp^3 của ion trung tâm Cd^{2+}

② Cấu tạo tứ diện của $[Cd(CN)_4]^{2-}$

Bài tập áp dụng XI.1

Hãy giải thích cấu tạo tứ diện của $[BF_4]^{2-}$ theo thuyết VB.

Trả lời:

Be^{2+} có cấu hình e là $1s^2$. Ở Be^{2+} trong $[BF_4]^{2-}$ có lai hoá sp^3 giữa 1 AO–2s với 3 AO–2p tạo ra 4 AO trống. Ở mỗi F^- có 4 đôi e riêng $[:\ddot{F}:]^-$. F^- đưa ra một đôi e riêng thực hiện liên kết phối trí với 1 AO–sp^3 trống. Kết quả được biểu diễn tương tự như ở hình XI.3.

Trên đây là 3 dạng lai hoá cơ bản đã gặp trong chương IX.

4. Lai hoá có AO–d tham gia

Có hai trường hợp về lai hoá này.

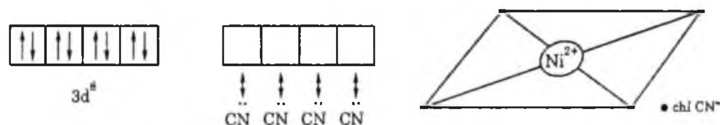
a) Lai hoá trong

Trong trường hợp này các AO (n–1)d, ns, np của ion trung tâm lai hoá với nhau. Như vậy AO–d tham gia vào lai hoá này là AO thuộc lớp bên trong của AO–s và AO–p. Do đó thường gọi là lai hoá AO bên trong.

gọi tắt là *lai hoá trong*. AO–(n–1)d có năng lượng gần với năng lượng AO–sn, np nên sự lai hoá này xảy ra thuận lợi.

Xét một số ion phức có lai hoá trong.

Ví dụ XI.4 : Xét ion phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$. Thực nghiệm cho biết ion phức này có hình vuông phẳng, nghịch từ. Bình thường Ni^{2+} có cấu hình e là [Ar] $3d^8$ với sự phân bố 8e trong 5 AO–d như sau: | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ |. Như vậy, nếu trong $[Ni(CN)_4]^{2-}$ Ni^{2+} vẫn có cấu hình e đó thì ion này phải thuận từ vì có 2e độc thân. Để giải thích được kết quả thực nghiệm trên đây thì ta phải thừa nhận có sự sắp xếp lại 8e đó để chúng đều ghép đôi, nghĩa là phải có | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | ↑↓ | |. Lúc đó trong Ni^{2+} còn 1 AO–3d trống. AO–3d này sẽ tổ hợp tuyến tính với 1 AO–4s, 2 AO–4p tạo ra 4 AO mới tương đương nhau, được gọi là *các AO lai hoá dsp^2*. Trục của 4 AO–dsp^2 này nằm cùng trong một mặt phẳng, 4 đỉnh của 4 AO này tạo ra 4 đỉnh của một hình vuông có tâm là Ni^{2+}. Mỗi phối tử $C\ddot{N}^-$ có một liên kết phối trí với 1 AO–3 dsp^2 trống. Kết quả được biểu diễn trong hình XI.4.



HÌNH XI.4. Minh hoạ liên kết hoá học trong $[Ni(CN)_4]^{2-}$

① *8e vỏ 3d đã ghép đôi*

② *4 liên kết phối trí giữa 4 phối tử $C\ddot{N}^-$ với 4 AO–dsp^2*

③ *Cấu tạo vuông phẳng của $[Ni(CN)_4]^{2-}$*

Vậy trong $[Ni(CN)_4]^{2-}$ không có e độc thân nên nó là chất nghịch từ ; 4 AO–dsp^2 tạo 4 liên kết phối trí với 4 phối tử $C\ddot{N}^-$ dẫn đến hình dạng vuông phẳng của ion phức này.

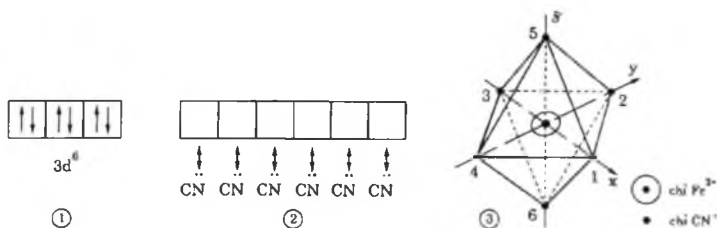
Bài tập áp dụng XI.2

Thực nghiệm cho biết $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có hình bát diện (đều), nghịch từ. Áp dụng thuyết Pauling hãy giải thích kết quả đó.

Trả lời:

Fe^{2+} cô lập có cấu hình e là $[Ar]3d^6$ với sự phân bố 6e trong 5 AO–3d:


Cấu hình đó cho thấy Fe^{2+} thuận từ vì có e độc thân. Sự nghịch từ của $[Fe(CN)_6]^{4-}$ buộc phải thừa nhận sự phân bố lại 6e trong 5 AO–3d đó để tạo ra sự ghép đôi e ↑↓ ↑↓ ↑↓ □ □. Lúc này trong Fe^{2+} còn 2 AO–3d trống. Hình bát diện (đều)[1] chỉ có thể tạo ra khi ở ion trung tâm Fe^{2+} có 6 AO tương đương nhau. Có thể thu được 6 AO đó nếu thừa nhận sự tổ hợp tuyến tính của 2 AO–3d trên với 1 AO–4s, 3 AO–4p hay sự *lai hoá d^2sp^3*. Cũng như trên, 2 AO–3d ở bên trong các AO–4s, 4p nên đó là *sự lai hoá trong.* 6 phối tử $C\ddot{N}^-$ có liên kết phối trí với 6 AO–d^2sp^3 trống này tạo ra $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có *hình bát diện (đều)*. Kết quả đó được minh hoạ trong hình X.I.5.



HÌNH XI.5. Minh họa sự hình thành liên kết và hình dạng của $[Fe(CN)_6]^{4-}$

① Sự phân bố lại để có sự ghép đôi 6e trong các AO–3d

② Liên kết phối trí giữa 6 $C\ddot{N}^-$ với 6 AO–d^2sp^3 của Fe^{3+}

③ Hình bát diện (đều) của $[Fe(CN)_6]^{4-}$

Số thứ tự từ 1 → 6 chỉ vị trí từng phối tử $C\ddot{N}^-$ trên các trục toạ độ x, y, z.

b) Lai hoá ngoài

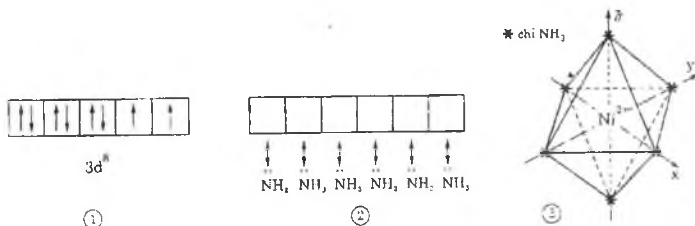
Trong trường hợp này các AO–ns, np, (n + 1)d tổ hợp tuyến tính với nhau tạo ra các AO đẳng giá, là các AO *lai hoá ngoài*. Từ "ngoài" này bắt nguồn từ chỗ AO–nd tham gia vào lai hoá ở phía ngoài AO–ns, np. AO–nd có năng lượng cao hơn năng lượng AO–ns, np. Do đó *sự lai hoá ngoài này khó thực hiện hơn so với lai hoá trong* đã xét ở trên. Tuy nhiên

[1] Hình bát diện này không hoàn toàn đều mà có biến dạng một mức độ nào đó.

sự lai hoá ngoài cũng được áp dụng để giải thích kết quả thực nghiệm về hình dạng và từ tính của ion phức.

Ví dụ XI.5 : Ta hãy giải thích hình bát diện (đều) và tính thuận từ của ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ mà thực nghiệm cho biết.

Cũng tương tự như ở ví dụ XI.3, ion Ni^{2+} cô lập có sự phân bố 8e trong 5 AO–3d |↑↓|↑↓|↑↓|↑|↑| . Như vậy trong Ni^{2+} có 2e độc thân, nghĩa là ion này thuận từ. Tính chất từ này của Ni^{2+} phù hợp với tính chất của $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Do đó giả thiết được thừa nhận là trong $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, 6e của Ni^{2+} vẫn được phân bố trên 5 AO–3d như khi Ni^{2+} cô lập. Cấu tạo bát diện (đều) được giải thích bởi sự định hướng của 6 AO được tạo ra từ tổ hợp tuyến tính của 1 AO–4s, 3 AO–4p và 2 AO–4d của Ni^{2+}. Đó là 6 AO *lai hoá* sp^3d^2, *là AO lai hoá ngoài*. Trong mỗi phân tử NH_3 có 1 đôi e riêng của N ($\ddot{N}H_3$). Sẽ có liên kết phối trí giữa đôi e riêng này với 1 AO– sp^3d^2 trống của Ni^{2+}. Kết quả sự hình thành ion phức $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ và hình dạng của nó được mô tả trong hình XI.6.



HÌNH XI.6. Minh hoạ lai hoá ngoài sp^3d^2 và liên kết trong $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

① Cấu hình e vỏ $3d^8$ của Ni^{2+}

② 6 liên kết phối trí giữa 6 $\ddot{N}H_3$ với 6 AO– sp^3d^2

③ Hình bát diện (đều) của $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$

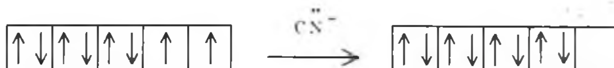
c. Vai trò của ion trung tâm và phối tử trong sự lai hoá có AO–d tham gia

+ Ion trung tâm phải có AO–s, AO–p, AO–d trống, đặc biệt là AO–d. AO – đ trống đó vốn có hoặc mới được tạo ra do sự sắp xếp lại e.

+ Khi xét đến phối tử, điều quan trọng nhất phải chú ý là khả năng tương tác của nó với ion trung tâm.

Về nguyên tắc, cơ sở để hình thành một liên kết hoá học là hiệu ứng năng lượng kèm theo. Nếu liên kết khi hình thành giải phóng (hay toả ra) càng nhiều năng lượng thì càng dễ thực hiện. Nói một cách khác, liên kết đưa tới hình thành hệ mới có năng lượng càng thấp hơn năng lượng của hệ ban đầu thì càng dễ thực hiện.

Trong 2 trường hợp $[Ni(CN)_4]^{2-}$ và $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ có cùng ion trung tâm là Ni^{2+} nhưng tính chất từ và hình dạng không gian của chúng khác nhau. Nguyên nhân chính là ở sự khác nhau về phối tử. $C\ddot{N}^-$ *là một phối tử có tương tác mạnh*[1] *với ion trung tâm.* Tương tác này mạnh tới mức năng lượng được giải phóng đủ để bù lại năng lượng cần cung cấp để ghép đôi 2 e độc thân. Kết quả của tương tác đó làm thay đổi sự phân bố e trong Ni^{2+}.



Sự có mặt 1 AO–3d trống do sự sắp xếp lại e đó dẫn đến *sự lai hoá AO trong dsp²*. Do đó $[Ni(CN)_2]^{2-}$ được tạo thành có hình vuông phẳng, nghịch từ.

$\ddot{N}H_3$ là phối tử có tương tác với Ni^{2+} không mạnh bằng tương tác của $C\ddot{N}^-$ với Ni^{2+} đã nêu ở trên. Kết quả không có sự sắp xếp lại 8e trong 5 AO–3d của Ni^{2+}. Để có 6AO đẳng giá chưa bị chiếm liên kết phối trí với 6 phối tử $\ddot{N}H_3$, phải có sự tham gia của 2 AO–d ngoài của các AO–4s, 4p ; nghĩa là Ni^{2+} có sự *lai hoá AO ngoài* sp^3d^2. Từ đó xuất hiện $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ thuận từ có hình bát diện (đều).

---

[1] Xem thêm vấn đề này ở §3 chương XI.

Như vậy, nếu xét với cùng một ion trung tâm, *phối tử có tương tác mạnh hơn với ion trung tâm đó sẽ dễ dẫn đến sự xuất hiện lai hoá trong.*

Thực nghiệm cho thấy liên kết phối trí trong ion phức chất thực hiện *bằng AO lai hoá trong bền hơn* liên kết phối trí thực hiện *bằng AO lai hoá ngoài.*

Qua nội dung đã xét, ta thấy thuyết Pauling hay thuyết VB giải thích hợp lí hình dạng không gian và tính chất từ – thuận từ hay nghịch từ – của phức chất. Thuyết Pauling chưa cho phép khảo sát một cách định lượng về phức chất.

§3. SƠ LƯỢC VỀ THUYẾT TRƯỜNG TINH THỂ VÀ THUYẾT MO GIẢI THÍCH LIÊN KẾT HOÁ HỌC TRONG PHỨC CHẤT

3.1. Thuyết trường tinh thể

Thuyết này được Bithơ đưa ra vào năm 1929[1].

1. Những luận điểm cơ sở

a) Liên kết hoá học trong phức chất được đảm bảo bởi lực tương tác tĩnh điện giữa hạt trung tâm với phối tử.

b) Hạt trung tâm – thường là cation kim loại – được xét một cách chi tiết về cấu trúc e. Phối tử chỉ được coi như điện tích điểm (nếu phối tử là anion) hay như lưỡng cực điểm (nếu phối tử là phân tử) ; phối tử tạo ra một trường tĩnh điện có đối xứng xác định tác dụng lên ion trung tâm. Kết quả của tương tác tĩnh điện giữa ion trung tâm với trường tĩnh điện của phối tử là sự tách mức năng lượng vốn bị suy biến của ion trung tâm.

c) Sự mô tả phức chất dựa vào lí thuyết nhóm và các định luật Cơ học lượng tử.

Ở mức độ đại cương, ta chú trọng nhiều đến điểm a, b.

---

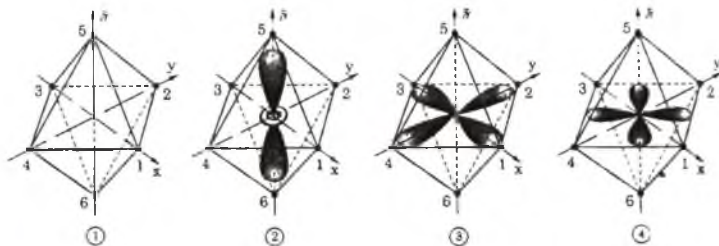
[1] Thuyết này còn được gọi là thuyết trường phối tử.

2. Sự tách mức năng lượng AO–d của ion trung tâm

a) Xét trường hợp quan trọng nhất là phức bát diện với ví dụ ion phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Ti (Z = 22) có cấu hình e [Ar] $3d^2$ $4s^2$. Khi Ti^o mất 3e trở thành Ti^{3+} với cấu hình e là [Ar] $3d^1$, 1e này có thể chiếm bất cứ AO nào trong 5 AO–d nếu Ti^{3+} ở trạng thái tự do.

Đặt ion Ti^{3+} này vào tâm của hình bát diện đều có 6 đỉnh là 6 phân tử H_2O. Mỗi phân tử H_2O là một lưỡng cực điểm mà đầu âm (–) hướng về Ti^{3+}. Như vậy Ti^{3+} sẽ chịu tác dụng của trường tĩnh điện bát diện đều do 6 phân tử H_2O tạo ra. Sáu phân tử H_2O này được phân bố trên 3 trục toạ độ x, y, z, mỗi phía của 1 trục có 1 phân tử H_2O (hình XI.7①). Vấn đề đặt ra là 1e trên vỏ 3d của Ti^{3+} sẽ bị tác dụng như thế nào khi ở trong AO–d khác nhau biết rằng các AO–d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ được phân bố trên các trục toạ độ. Như vậy, nếu e–d này ở 1 trong 2 AO–d trên sẽ chịu lực đẩy của trường tĩnh điện do $6H_2O$ tạo ra mạnh hơn khi e đó ở 1 trong 3 AO–d còn lại là d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} (hình XI.7② và ③).



HÌNH XI.7. Trường bát diện đều của phối tử và sự tách mức năng lượng AO–d

① Trường bát diện đều do 6 phân tử H_2O tạo ra (1 → 6 chỉ các phối tử)

② và ③ AO–d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$ phân bố trên các trục toạ độ nên e ở trong đó bị đẩy mạnh bởi trường tĩnh điện của các phối tử

④ AO–d_{xy} không phân bố trên các trục nên e ở trong đó bị đẩy yếu bởi trường tĩnh điện của các phối tử

Cần lưu ý là e bị trường tĩnh điện của các phối tử đẩy chứ không phải AO. Tuy nhiên vẫn nói AO bị đẩy để cho gọn và dễ hình dung.

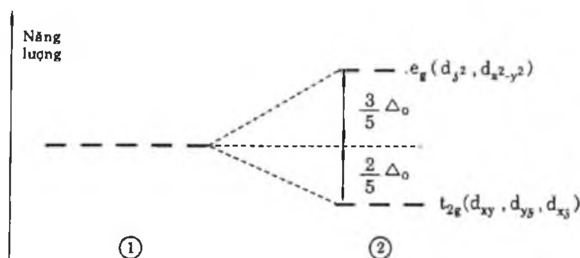
Như vậy, trong trường tĩnh điện bát diện đều do 6 H_2O tạo ra, mức năng lượng ban đầu của 5AO–d trong Ti^{3+} (tự do) đã được đặt vào trường này sẽ bị tách thành 2 mức mới:

Mức cao, kí hiệu là e_g, gồm 2AO–d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$

– Mức thấp, kí hiệu là t_{2g}, gồm 3AO–d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}.

Đó là sự tách mức năng lượng AO–d, do tác dụng tĩnh điện của trường phối tử, được gọi tắt là sự tách mức năng lượng AO–d.

Hình XI.8 minh hoạ sự tách mức năng lượng AO–d. Kết quả của sự tách mức đó là giảm độ suy biến vốn có của năng lượng các AO–d khi Ti^{3+} tự do.



HÌNH XI.8. Sự tách mức năng lượng AO–d trong trường bát diện đều

① Sự suy biến năng lượng các AO–d trong trường bát diện đều

② Sự tách mức năng lượng AO–d làm giảm độ suy biến

Hiệu số hai mức năng lượng e_g với t_{2g} được gọi là năng lượng tách hay thông số cường độ trường, được kí hiệu là Δ_O [1]

$$\Delta_O = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq \qquad (XI.1)$$

Dq là đơn vị đo cường độ trường tinh thể: Dq > 0.

Trong trường hợp chung, trường phối tử không phải là trường bát diện đều, ta chỉ kí hiệu năng lượng tách là Δ. *Giá trị Δ càng lớn trường càng mạnh hay phối tử tạo ra trường đó là phối tử càng mạnh.*

---

[1] Kí hiệu Δ_O được đọc là "đenta ô" (O: octahedral, bát diện), không đọc là đenta không !

Quy tắc đòn bẩy cho biểu thức liên hệ giữa số lượng AO ở mỗi mức e_g, t_{2g} với khoảng cách từ năng lượng AO–d ban đầu đến năng lượng của mức mới tách ra.

Về mặt đối xứng phân tử, trường bát diện đều có đối xứng thuộc nhóm O_h với số hạng ^2D. Các trạng thái e_g, t_{2g} được kí hiệu về số hạng phân tử ^2E_g, $^2T_{2g}$ tương ứng. Do đó có thể biểu thị sự tách mức năng lượng AO–d vừa xét theo các kí hiệu về số hạng như sau:



$$^2D \rightarrow {}^2E_g + {}^2T_{2g} \qquad \text{(XI.2)}$$

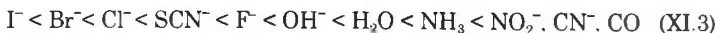
Hiệu số năng lượng giữa mức d của cả 5 AO với năng lượng mức t_{2g} được gọi là năng lượng bền vững hoá của trường phối tử.

Trị số của Δ, trong trường hợp đang xét là Δ_O, được xác định từ thực nghiệm về quang phổ e của phức tương ứng và *biểu thị theo số sóng $\bar{\nu}$, đơn vị cm^{-1}*. Trong trường hợp $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 1e–d sẽ chiếm 1 AO–t_{2g} theo đúng nguyên lí năng lượng cực tiểu. Khi e này chuyển dời từ mức t_{2g} đó lên mức cao e_g thì hấp thụ một năng lượng đúng bằng trị số Δ_O. Kết quả thực nghiệm cho biết phổ của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có cực đại hấp thụ ứng với số sóng $\bar{\nu}$ = 20. 300cm^{-1}, bức xạ màu lục, nên phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có màu tím hồng.

Vậy *năng lượng tách trường tinh thể* của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ là $\Delta_O \approx 20.300 cm^{-1}$.

b. Dãy (quang) phổ hoá học

Như trên vừa xét, bằng thực nghiệm, người ta xác định được năng lượng tách trường tinh thể Δ của từng phức chất. Khi cố định ion trung tâm, dùng các phối tử khác nhau ta sẽ có các phức khác nhau. Từ trị số Δ của các phức đó người ta nêu ra được ***dãy thứ tự các phối tử theo thứ tự*** *trị số Δ là dãy phổ hoá học*, như sau:



$$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^-, CN^-, CO \qquad \text{(XI.3)}$$

Các phức có ***phối tử ở bên phải*** của dãy phổ hoá học được gọi là ***phức trường mạch*** : các phức có ***phối tử ở bên trái*** của dãy phổ hoá được gọi là ***phức trường yếu***.

Bài tập áp dụng XI.3

Hãy cho biết phức nào trong các cặp sau đây là phức trường mạnh. trường yếu?

1. $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[FeF_6]^{4-}$;   2. $[PtCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$;

3. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[CuCl_4]^{2-}$;   4. $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[NiF_6]^{4-}$.

Trả lời:

Phức trường mạnh: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$

Phức trường yếu: Các phức còn lại trong số các phức đã cho ở đầu bài.

3. Cấu hình e của ion trung tâm trong trường bát diện đều

Khi ion trung tâm của phức chất có nhiều e – d, ta cần chú ý đến tương tác giữa các e với nhau.

a) Theo quy tắc Hun 1, khi số e–d ít hơn hay bằng số AO ở mức năng lượng thấp t_{2g} thì mỗi e chiếm 1 AO. Trường hợp này ta có ion phức rất bền, chẳng hạn các phức có ion trung tâm là Cr^{3+}.

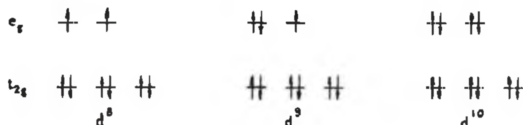
Cũng tương tự như trên, khi ion trung tâm của phức có số e–d là 8 (d^8) hoặc 9 (d^9) hoặc 10 (d^{10}), ta dễ dàng thấy được sự điền các e đó vào các AO–d đã được tách mức năng lượng trong trường bát diện đều.

Bài tập áp dụng XI.4

Dùng kí hiệu được chỉ ra ở hình XI.7 ② để biểu diễn cấu hình e của ion trung tâm trong trường bát diện đều của phối tử nếu ion trung tâm đó có 8 ; 9 ; 10 e–d.

Trả lời:

Áp dụng 3 cơ sở của việc điền e vào các AO, ta có kết quả sau đây:



b. Trường hợp cần được xét kĩ là khi ion trung tâm của phức chất có một trong các cấu hình e–d là d^4, d^5, d^6 hoặc d^7. Cần lưu ý rằng, để ghép đôi 2e vào 1 AO (hay 1 MO) cần phải cung cấp năng lượng P thắng được lực đẩy khi 2e đó tiến lại gần nhau. *P được gọi là năng lượng ghép đôi 2e độc thân*. So sánh tương quan giữa P với năng lượng tách trường tinh thể bát diện đều Δ_0, ta rút ra được kết luận quan trọng sau đây:

$\Delta_0 < P$: cấu hình có nhiều nhất (có thể được) số e độc thân (XI.4)

$\Delta_0 > P$: cấu hình có nhiều nhất (có thể được) số e ghép đôi (XI.5)

Bài tập áp dụng XI.5

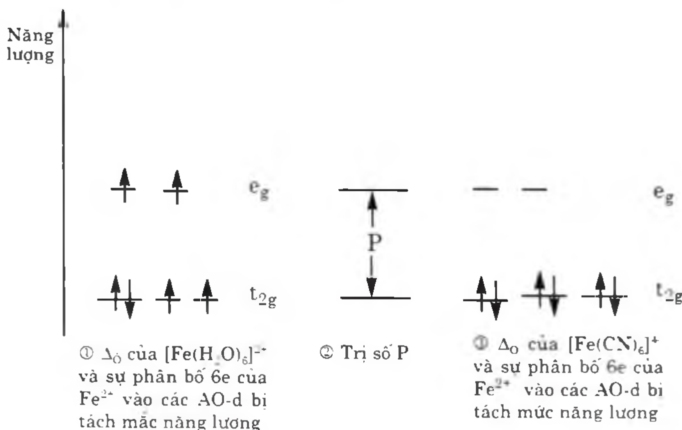
Biết rằng từ thực nghiệm $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ có $\Delta_0 \approx 10400$ cm^{-1}, còn $[Fe(CN)_6]^{4-}$ có $\Delta_0 \approx 33000$ cm^{-1} : giá trị của P ≈ 1700 cm^{-1}.

Dùng sơ đồ tương tự hình XI.7 ②, có chú ý đến Δ_0, hãy cho biết cấu hình e của Fe^{2+} trong mỗi ion phức trên đây.

Trả lời:

Fe^{2+} tự do có cấu hình e là $[Ar]3d^6$ với 6e được phân bố trong 5 AO–d như sau: | ↑↓ | ↑ | ↑ | ↑ | ↑ | (*)

Theo số liệu đầu bài, ta có sơ đồ sau:



① Δ_0 của $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ và sự phân bố 6e của Fe^{2+} vào các AO-d bị tách mắc năng lượng

② Trị số P

③ Δ_0 của $[Fe(CN)_6]^{4-}$ và sự phân bố 6e của Fe^{2+} vào các AO-d bị tách mức năng lượng

Như vậy, trong $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 6e được phân bố ở cả các AO t_{2g} và e_g. Số e độc thân của ion trung tâm Fe^{2+} trong $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ đúng bằng số e độc thân trong Fe^{2+} tự do (*). Sự phân bố e đó theo đúng quy luật (XI.3).

Trong trường hợp ion phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$ thì sự phân bố 6e của Fe^{2+} tuân theo quy luật (XI.3) như được chỉ ra ở ③ trong sơ đồ trên. Lúc này ở Fe^{2+} trong ion phức này không có e độc thân.

c) Phức spin cao, spin thấp:

Phức chất mà ion trung tâm có nhiều e độc thân được gọi là phức spin cao.

Tên gọi này bắt nguồn từ chỗ trị số spin tổng của hệ được xác định theo biểu thức đã biết

$$S = \frac{1}{2}.n \qquad \text{(XI.6)}$$

Trong đó n là số e độc thân. Khi n lớn thì S lớn.

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ là một ví dụ về phức spin cao (S = 2)

Trái lại, *phức chất mà ion trung tâm có ít nhất (có thể không có) số e độc thân được gọi là phức spin thấp.* Cách lí giải tương tự như trên. $[Fe(CN)_6]^{4-}$ là một ví dụ về phức spin thấp

$$S = \frac{1}{2}.0 = 0$$

3.2. Sơ lược về thuyết MO

Thuyết MO cho sự xem xét tổng quan hơn các thuyết trên về phức chất.

Quan điểm cơ bản của thuyết MO là phải kể đến đồng thời trạng thái e của ion trung tâm cũng như các phối tử khi thiết lập các MO của phức chất.

Thông thường, quá trình xây dựng các MO của phức trải qua 3 bước:

Bước 1: Chọn các obitan cơ sở. Các obitan cơ sở này bao gồm obitan của ion trung tâm và phối tử.

Bước 2: Xếp loại các obitan đã chọn theo đối xứng.

Bước 3: Lập các tổ hợp tuyến tính của các obitan cơ sở để thu được các MO.

TÓM TẮT CHƯƠNG XI

1. Một số vấn đề chung

a) Phức chất là tập hợp các nguyên tử gồm : nguyên tử hay ion được gọi là hạt trung tâm và các phân tử, ion liên kết hoá học với hạt trung tâm đó.

Chẳng hạn : $Fe(CO)_5$ (pentacacbonyl sắt), hay $K_2[CuCl_4]$ (kali tetracloro đồng (II)),...

Nguyên tử hay cation mà phân tử, ion khác liên kết với nó để tạo ra phân tử phức chất được gọi là hạt trung tâm (hạt tạo phức hay nhân của phức).

Trong nhiều phân tử phức chất, hạt trung tâm là nguyên tử hay cation của *kim loại chuyển tiếp* như Fe, Co, Ni, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Ag^{+}, Au^{3+},...

Phân tử hay anion liên kết hoá học trực tiếp với hạt trung tâm được gọi là phối tử. Phối tử là phân tử như H_2O, NH_3,... ; hay anion như X^- (X là halogen), OH^-, CN^-, SO_4^{2-},...

Số đôi e riêng của 1 phân tử hay ion có thể tham gia liên kết với hạt trung tâm được gọi là số răng của phối tử.

Số phối trí

Số lượng phối tử liên kết hoá học trực tiếp với hạt trung tâm được gọi là số phối trí của hạt trung tâm đó.

Chẳng hạn với $Fe(CO)_5$ thì Fe có số phối trí bằng 5 ; $K_2[CuCl_4]$ thì Cu^{2+} có số phối trí bằng 4,...

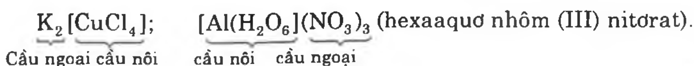
Cầu nội, cầu ngoại

Khái niệm : *Phần của phân tử phức chất gồm hạt trung tâm và các phối tử được gọi là cầu nội phối trí, gọi tắt là cầu nội.*

Cầu nội được đặt trong móc vuông [...]

Phần còn lại của phân tử phức đó. là cầu ngoại.

Chẳng hạn.



b) Phối tử là *anion* được gọi tên của anion cộng thêm đuôi o. Chẳng hạn Cl^- : cloro, CN^- : xiano, OH^- : hiđroxo, SCN^- : thioxianato, $S_2O_3^{2-}$: thiosunfato,...

Phối tử là *phân tử trung hoà* : gọi tên theo từng trường hợp cụ thể như sau : H_2O: aquơ, NH_3 : amin, CO : cacbonyl,...

Số lượng của phối tử được chỉ bằng các *từ đặt trước* tên của phôi tử như sau : 1 là *mono*, 2 là *đi*, 3 là *tri*, 4 là *tetra*, 5 là *penta*, 6 là *hexa*, 7 là *hepta*,...

Chẳng hạn : $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ đọc là hexaaquơ (hay hexaquơ) nhôm (III),...

Tên của phức chất được gọi theo 3 trường hợp :

Cầu nội là ion dương (+) như $[Cu(NH_4)]^{2+}$ được gọi tên là tetraamin đồng (II).

Cầu nội là ion âm (–) như $[CuCl_4]^{2-}$ được gọi tên là tetracloro cuprat (II).

Phức chất là *phân tử trung hoà* như $Ni(CO)_4$ được gọi tên là tetracacbonyl niken.

c) Phức chất được phân loại theo một số căn cứ, thường dùng là: dựa vào số phối trí hay dựa vào đặc điểm của phối tử.

d) Phức chất cũng có hiện tượng đồng phân, thường xét là đồng phân hình học, đồng phân ion hoá, đồng phân muối.

2. Giải thích liên kết hoá học của phức chất

a) Ở mức độ đại cương : thường dùng thuyết lai hoá Pauling.

Liên kết hoá học trong phức chất được thực hiện do sự xen phủ giữa AO có đôi e riêng của phối tử với AO lai hoá chưa bị chiếm có định hướng không gian thích hợp của hạt trung tâm.

Thực chất liên kết hoá học giữa phối tử và hạt tạo phức là *liên kết cho nhận hay liên kết phối trí*. Phối tử cho cặp e riêng (chưa liên kết), hạt tạo phức có AO trống (thường là AO lai hoá).

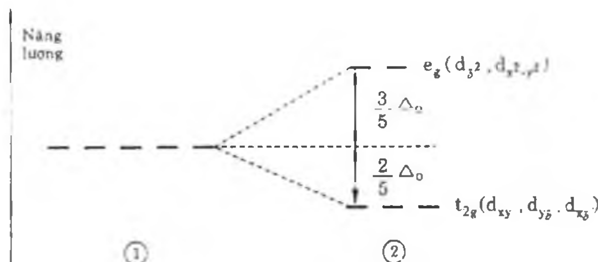
Lai hoá sp như $[Ag(NH_3)_2]^+$; sp^2 như $[HgI_3]^-$; sp^3 như $[Cd(CN)_4]^{2-}$; lai hoá dsp^2 như $[Ni(CN)_4]^{2-}$ vuông phẳng hay lai hoá sp^3d^2 như $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ bát diện đều.

b) Thuyết trường tinh thể

Liên kết hoá học trong phức chất được đảm bảo bởi lực tương tác tĩnh điện giữa hạt trung tâm với phối tử.

Trong trường (tĩnh điện) của phối tử, các mức năng lượng AO–d bị tách.

Chẳng hạn:



HÌNH XI.8. Sự tách mức năng lượng AO–d trong trường bát diện đều

① Sự suy biến năng lượng các AO–d trong trường bát diện đều

② Sự tách mức năng lượng AO–d làm giảm độ suy biến

Hiệu số hai mức năng lượng e_g với t_{2g} được gọi là năng lượng tách hay thông số cường độ trường, được kí hiệu là Δ_O.

$$\Delta_O = E(e_g) - E(t_{2g}) = 10Dq \qquad (XI.1)$$

Dq là đơn vị đo cường độ trường tinh thể: Dq > 0.

Trong trường hợp chung, trường phối tử không phải là trường bát diện đều, ta chỉ kí hiệu năng lượng tách là Δ. *Giá trị Δ càng lớn trường càng mạnh hay phối tử tạo ra trường đó là phối tử càng mạnh.*

Có dãy phổ hoá học


$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < OH^- < H_2O < NH_3 < NO_2^-, CN^-, CO$ (XI.3)

BÀI TẬP

XI.1. Thế nào là phức chất? Hãy nêu ví dụ.

XI.2. Ion hay hạt trung tâm là gì? Hãy nêu ví dụ.

XI.3. Thế nào là phối tử? Điều kiện để 1 phân tử hay 1 anion trở thành phối tử? Hãy nêu ví dụ.

XI.4. Thế nào là phối tử 1 răng, nhiều răng? Hãy nêu ví dụ.

XI.5. Hãy cho biết liên hệ giữa cầu nội với cầu ngoại của 1 phân tử phức chất và vai trò của mỗi phần đó khi xét phức chất. Hãy nêu ví dụ.

XI.6. Hãy gọi tên mỗi ion phức sau đây: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$; $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[CrCl_6]^{3-}$.

XI.7. Có những loại phức chất nào? Hãy nêu ví dụ cụ thể về từng loại.

XI.8. Hãy giải thích sự khác nhau về hình dạng không gian giữa $[ZnCl_4]^{2-}$ và $[PtCl_4]^{2-}$.

XI.9. Hãy cho biết số phối trí của Pd trong mỗi phức sau đây và nêu rõ sự khác nhau giữa 2 phức đó:

$[Pd(dipi)(SCN)_2]$, $[Pd(dipi)(NCS)_2]$.

XI.10. Theo thuyết Pauling, tại sao gọi liên kết hoá học giữa ion trung tâm với phối tử là liên kết cho nhận? Hãy phân tích đầy đủ 1 ví dụ để minh hoạ.

XI.XI. Thế nào là lai hoá trong? Hãy nêu ví dụ.

XI.12. Lai hoá ngoài là gì? Hãy nêu ví dụ.

XI.13. Yếu tố nào có vai trò trong sự lai hoá trong? ngoài? Liên kết có sự tham gia của AO lai hoá trong hay AO lai hoá ngoài bền hơn? Tại sao?

XI.14*. Hãy cho 3 hình dạng có thể có của $[CrCl_6]^{3-}$ và dựa vào mô hình VSEPR chỉ rõ dạng nào là thích hợp hơn với $[CrCl_6]^{3-}$.

XI.15. Hãy cho biết các luận điểm cơ sở của thuyết trường tinh thể.

XI.16. Hãy trình bày sự tách mức năng lượng các AO–d của ion trung tâm trong trường bát diện đều của các phối tử. Xét cụ thể với $[FeF_6]^{4-}$.

XI.17. Thế nào là năng lượng tách trường tinh thể? Hãy nêu ví dụ.

XI.18. Dựa vào cơ sở nào để xây dựng phổ hoá học? Hãy cho biết nội dung cụ thể của dãy phổ đó.

XI.19*. Hãy trình bày sơ đồ thu được do sự tách mức AO–d của ion trung tâm trong trường tứ diện và liên hệ sơ đồ đó với sơ đồ thu được trong sự tách ở trường bát diện đều.

XI.20. Dựa vào cơ sở nào để xét cấu hình e của ion trung tâm trong phức chất khi ion đó có số e – d là d^4, d^5, d^6 hoặc d^7? Hãy nêu 1 ví dụ để minh hoạ.

Chương XII

MỘT SỐ VẤN ĐỀ VỀ HÓA HỌC TINH THỂ

Mở đầu

Tinh thể là một trạng thái quan trọng của sự tồn tại vật chất. Trong lĩnh vực này có nhiều vấn đề cần nghiên cứu ứng dụng.

Khác với các phần trên, ở đây ta khảo sát tập hợp số lượng lớn các tiểu phân – nguyên tử, ion, phân tử – trong mạng tinh thể.

Do đó, trong phần này sẽ có các khái niệm, các quy luật khác so với phần trên.

Cuộc sống và học tập nghiên cứu không thể thiếu được sắc màu óng ánh rực rỡ của saphia, ngọc bích, kim cương,...

Mục tiêu

Nội dung được xét chia thành hai phần

* *Phần chung* : Các khái niệm, một số quy luật của thế giới tinh thể.

* *Phần cụ thể* : Xét tương đối chi tiết hai loại tinh thể quan trọng là tinh thể ion và tinh thể kim loại.

§1. CƠ SỞ

1.1. Trạng thái rắn của vật chất

1. Tinh thể

a) Tinh thể là trạng thái tồn tại của vật chất mà ở đó có sự phân bố tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành mạng lưới không gian đều đặn giữa các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, ion, phân tử).

Một số ví dụ về tinh thể : tinh thể muối ăn NaCl (đơn vị cấu trúc là Na^+, Cl^-); tinh thể kim cương (đơn vị cấu trúc là nguyên tử C); tinh thể cacbonic CO_2 (đơn vị cấu trúc là CO_2)....

Như vậy, tinh thể là dạng cấu trúc lí tưởng của vật chất ở trạng thái rắn, là dạng *có trật tự cao nhất của sự xắp xếp vật chất*. Ở dạng tinh thể, thế năng tương tác giữa các hạt đơn vị cấu trúc lớn hơn hẳn động năng chuyển động nhiệt của các vi hạt đó; các vi hạt hầu như chỉ dao động quanh vị trí cân bằng.

b) Tinh thể có một số tính chất chủ yếu sau :

+ Trong tinh thể các hạt đơn vị cấu trúc được phân bố một cách tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành mạng lưới không gian đều đặn.

+ Tinh thể là một môi trường đồng nhất. Theo một phương xác định, các tính chất của tinh thể không thay đổi.

+ Theo các phương khác nhau, tinh thể có những tính chất khác nhau, đó là tính dị hướng của tinh thể.

+ Tinh thể có hình dạng của đa diện, giới hạn bởi những mặt phẳng là những mặt lưới của tinh thể.

b) Liên kết hóa học giữa các đơn vị cấu trúc của tinh thể là :

+ Liên kết ion giữa các đơn vị cấu trúc. Liên kết ion không có tính định hướng. Ví dụ liên kết trong tinh thể NaCl là liên kết ion.

+ Liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử. Liên kết này có tính định hướng. Liên kêt giữa các nguyên tử C trong tinh thể kim cương là một ví dụ về loại liên kết này.

+ Liên kết kim loại là liên kết giữa các cation với e hóa trị, liên kết này không có tính định hướng. Ví dụ về loại liên kết này là liên kết hóa học trong tinh thể Cu.

+ Liên kết do tương tác yếu giữa các phân tử, thường được gọi là liên kết yếu. Liên kết này không có tính định hướng. Liên kết giữa các phân tử CO_2 trong CO_2 rắn là ví dụ về loại liên kết này.

+ Trong thực tế cũng có những loại tinh thể mà trong đó liên kết hóa học không thuộc 1 trong 4 loại trên một cách rõ rệt.

2. Chất vô định hình

Chất vô định hình là một dạng tồn tại của vật chất ở trạng thái rắn. Chẳng hạn bồ hóng là dạng vô định hình của cacbon[1].

Khác với tinh thể, trong chất vô định hình, các vi hạt không được sắp xếp theo một trật tự xác định; chất vô định hình không có tính định hướng và không có nhiệt độ nóng chảy xác định. Thủy tinh là một chất vô định hình. Người ta thấy nhiệt độ nóng chảy của thủy tinh tăng liên tục khi nấu chảy để "thổi" thành các dụng cụ.

Thực tế cũng không có ranh giới rõ rệt giữa dạng tinh thể với dạng vô định hình. Nếu được quan sát bằng kính hiển vi có độ phóng đại cao thì cấu trúc vi tinh thể cũng được nhìn thấy trong thủy tinh.

1.2. Mạng lưới tinh thể

1. Khái niệm

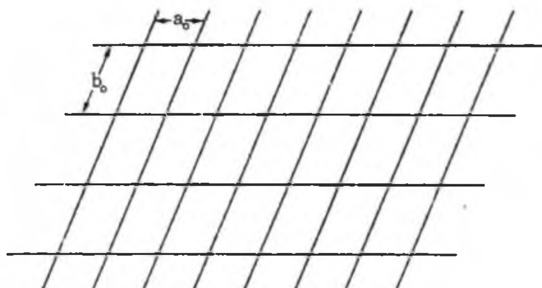
a) Tịnh tiến 1 điểm theo một chiều với các đoạn a_o như nhau ta có *một dãy điểm*. $\vec{a}_o$ là vectơ tịnh tiến. $a_o = |\vec{a}_o|$ được gọi là *chu kì tịnh tiến*. Hình XII.1 minh họa các khái niệm đó.



HÌNH XII.1. Vectơ tịnh tiến $\vec{a}_o$, chu kì tịnh tiến a_o và dãy điểm

[1] Mới đây, quan niệm mới được đưa ra: bồ hóng có cấu trúc dạng vi tinh thể.

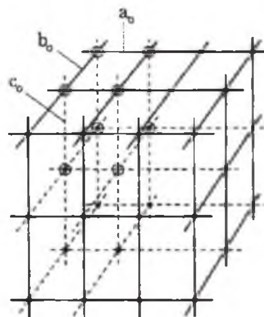
b) Tịnh tiến một điểm theo 2 chiều của hai phương khác nhau bằng 2 chu kì tịnh tiến a_o, b_o tạo ra một mạng lưới điểm hay một *mặt lưới*, hay một mạng điểm *hai chiều*.



HÌNH XII.2. Minh họa khái niệm mặt lưới hay mạng điểm hai chiều ($a_o \neq b_o$)

c) Tịnh tiến một điểm theo 3 phương khác nhau bằng 3 chu kì tịnh tiến a_o, b_o, c_o ta được một *mạng lưới không gian 3 chiều*, sau gọi tắt là *mạng không gian*.

Một mạng không gian đó được coi như một hình hộp tạo thành các từ các vectơ tịnh tiến, độ dài của các cạnh hình hộp đó là các chu kì tịnh tiến tương ứng. Hình XII.3 gồm 8 đỉnh được đánh dấu bằng 8 điểm ⊙. Có thể nói đó là mạng không gian nhỏ nhất. Các mạng không gian lớn hơn được tạo ra bởi 3 cạnh mà độ dài 3 cạnh là bội số của các chu kì tịnh tiến a_o, b_o, c_o. Lúc đó các mặt lưới tạo ra các mặt của mạng không gian. Ta có thể nói *tinh thể là mạng không gian có mặt là mặt lưới*.



HÌNH XII.3. Minh hoạ mạng không gian

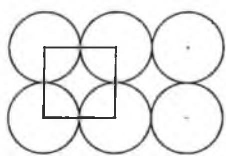
2. Sự sắp xếp các quả cầu đặc khít tạo ra mạng tinh thể

a) Một cách gần đúng có thể coi một đơn vị cấu trúc – nguyên tử, ion hay phân tử – là *một quả cầu cứng chắc đồng nhất* có kích thước xác định.

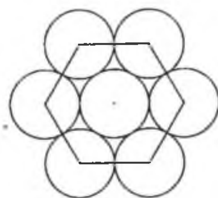
Trong mạng tinh thể, xu hướng chung là có sự xếp các quả cầu đồng nhất *đặc khít nhất*. Đó là nội dung của nguyên lí xếp các quả cầu đặc khít.

Trong một lớp có hai cách xếp đặc khít các quả cầu đồng nhất, là cách xếp bốn phương và sáu phương như được minh họa trong hình XII.4.

Trong hai cách xếp này, sự xếp sáu phương đặc khít hơn xếp bốn phương. Bằng trực giác ta quan sát được điều đó.



① Bốn phương đặc khít



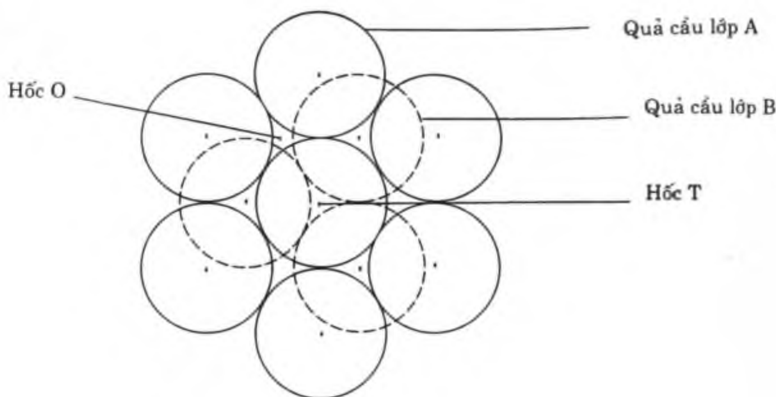
② Sáu phương đặc khít

HÌNH XII.4. Các cách xếp quả cầu đồng nhất

b) Vấn đề đặt ra là theo nguyên lí xếp đặc khít, trong mạng tinh thể các quả cầu đồng nhất sẽ được xếp như thế nào? Ta hãy xét vấn đề quan trọng đó theo kiểu xếp sáu phương đặc khít.

Lớp thứ nhất của các quả cầu xếp theo cách này được kí hiệu là lớp A. Quan sát kĩ ta thấy cứ 3 quả cầu tiếp xúc với nhau tạo một chỗ lõm. Vậy cứ 7 quả cầu tiếp xúc với nhau tạo ra 6 chỗ lõm. Hình XII.4 ② minh họa nội dung vừa mô tả.

Theo nguyên lí xếp đặc khít các quả cầu đồng nhất, dễ dàng thấy ngay lớp thứ hai (kí hiệu là lớp B) được xếp vào các chỗ lõm mà ta vừa đề cập. Tuy nhiên, các quả cầu lớp B không thể lấp hết các chỗ lõm đó. Thực tế, *cứ hai chỗ lõm cạnh nhau của lớp A thì có 1 chỗ bị lấp bởi các quả cầu lớp B*. Trong hình XII.5, các quả cầu lớp B được vẽ bằng nét đứt.



HÌNH XII.5. Lớp B (nét đứt) xếp trên lớp A (nét liền) và hốc bát diện– hốc O; hốc tứ diện– hốc T

Quan sát kĩ đồng thời hai lớp cầu này ta thấy có 2 loại chỗ lõm :

– *Chỗ lõm giữa 3 quả cầu lớp A chưa bị lấp* bởi các quả cầu lớp B. Chỗ lõm này được gọi là *hốc bát diện*, kí hiệu là hốc O (vì hốc này có tâm là tâm của một bát diện đều).

– *Chỗ lõm giữa 3 quả cầu tiếp xúc với nhau của lớp B* được gọi là *hốc tứ diện*, kí hiệu là hốc T (vì tâm của hốc này là tâm của một tứ diện đều).

Trên hình XII.5 các hốc này được chỉ rõ, các dãy hốc O và hốc T xen kẽ nhau. Khoảng cách giữa hai hốc T và O cạnh nhau vừa bằng đúng bán kính r của quả cầu đồng nhất.

Việc xếp các quả cầu lớp thứ ba liên quan mật thiết với các hốc này.

– Nếu các quả cầu lớp thứ ba lấp đầy hốc T, nghĩa là các quả cầu lớp thứ ba này chồng khít lên các quả cầu lớp A, ta có cấu trúc tinh thể

$$AB\ AB... \qquad (XII.1)$$

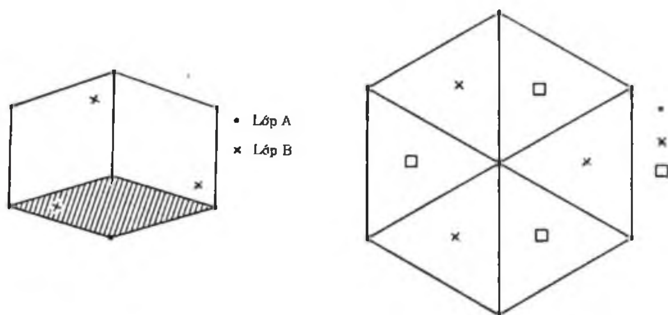
– Nếu các quả cầu lớp thứ ba lấp đầy hốc O, nghĩa là tạo ra một lớp mới, kí hiệu là lớp C, ta có cấu trúc tinh thể

ABC ABC... (XII.2)

Sự xếp các quả cầu đồng nhất theo kiểu AB AB... được gọi là cách xếp theo *sáu phương khít nhất*.

Sự xếp các quả cầu đồng nhất theo kiểu ABC ABC... được gọi là *cách xếp lập phương khít nhất*.

Hình XII.6 minh họa cho hai cách xếp quả cầu khít nhất đó.



1) cách xếp sáu phương khít nhất 2) cách xếp bốn phương khít nhất

HÌNH XII.6. Hai cách xếp các quả cầu đồng nhất

1.3. Ô mạng cơ sở

1. Khái niệm

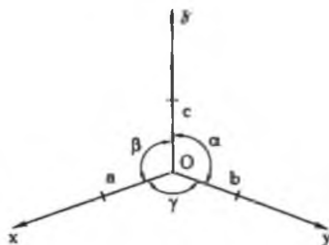
a) Ô mạng cơ sở[1] *là một đơn vị cơ bản mà xuất phát từ đó ta có thể thu được toàn bộ tinh thể khi cho nó tịnh tiến theo hướng của ba trục toạ độ Ox, Oy, Oz.*

Khi xét ô mạng cơ sở hay xét toàn bộ tinh thể, một đơn vị cấu trúc được gọi là một *nút mạng* và được biểu diễn bằng 1 chấm (.).

---

[1] Khái niệm này còn có một số cách gọi tên khác như ô mạng đơn vị, tế bào cơ bản, tế bào cơ sở, tế bào đơn vị.

b) ***Hệ thống toạ độ và các thông số mạng***. Trong tinh thể học, người ta dùng hệ toạ độ Đêcac trong không gian ba chiều với các trục Ox, Oy, Oz; điểm O là gốc hệ toạ độ.



HÌNH XII.7. Các trục toạ độ, các cạnh và góc

Quy ước kí hiệu các cạnh của một hình hộp tương ứng với các trục toạ độ đó như sau :

– Trên trục Ox có cạnh a tương ứng với vectơ tịnh tiến $\vec{a}$ hướng từ phía sau ra phía trước.

– Trên trục Oy có cạnh b tương ứng với vectơ tịnh tiến $\vec{b}$ hướng từ trái sang phải.

– Trên trục Oz có cạnh c tương ứng với vectơ tịnh tiến $\vec{c}$ hướng từ dưới lên trên.

Quy ước các góc được tạo ra bởi sự cắt nhau (tại gốc toạ độ O) của các cặp cạnh như sau :

$$\left.\begin{array}{l}\text{– Cạnh b cắt cạnh c tạo ra góc } \alpha \text{ (kí hiệu } \alpha = b \times c).\\ \text{– Cạnh a cắt cạnh c tạo ra góc } \beta \text{ (kí hiệu } \beta = a \times c).\\ \text{– Cạnh a cắt cạnh b tạo ra góc } \gamma \text{ (kí hiệu } \gamma = a \times b).\end{array}\right\} \quad \text{(XII.7)}$$

Hình XII.7 minh họa các trục toạ độ, các cạnh và góc nói trên.

Mỗi ô mạng cơ sở tương ứng với một hình hộp có 6 thông số mạng gồm 3 độ dài a, b, c và 3 độ lớn của các góc α, β, γ.

2. Các ô mạng cơ sở của các hệ tinh thể

Căn cứ vào tương quan giữa các cạnh và các góc nói trên của ô mạng cơ sở, ban đầu ta có *7 hệ tinh thể nguyên thủy*. Trong mỗi ô mạng cơ sở của 1 hệ nguyên thủy *chỉ có các đơn vị cấu trúc* hay các điểm mạng ở các đỉnh của hình hộp. Bảy hệ tinh thể nguyên thủy đó còn được gọi là 7 mạng lưới Brave đơn giản. Bảng XII.1 cho biết một số nét chủ yếu về 7 hệ tinh thể nguyên thủy đó.

Bảng XII.1. Một số đặc điểm của 7 hệ tinh thể nguyên thủy

HỆ TINH THỂ	ĐẶC ĐIỂM VỀ HÌNH DẠNG	TƯƠNG QUAN GIỮA CÁC THÔNG SỐ MẠNG	
		CÁC CẠNH	CÁC GÓC
Lập phương	Khối lập phương	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Bốn phương	Lăng trụ thẳng, đáy vuông	a = b ; c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Trực thoi	Lăng trụ thẳng, đáy chữ nhật	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Một nghiêng[1]	Lăng trụ nghiêng, đáy chữ nhật	a, b, c	$\alpha = \gamma = 90^0$; $\beta \neq 90^0$
Mặt thoi	Các mặt đều là hình thoi	a = b = c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
Sáu phương	Lăng trụ thẳng, đáy hình thoi (2 góc ở đỉnh đều 60^0)	a = b ; c	$\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$
Ba nghiêng[1]	Khối hộp bất kì	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c \neq 90^0$

Ngoài 7 hệ tinh thể trên đây còn có các hệ tinh thể :

– Ở nội tâm của ô mạng cơ sở có thêm một đơn vị cấu trúc. Ta có ô mạng cơ sở *nội tâm* được kí hiệu bằng chữ I.

– Ở mỗi mặt hình hộp có thêm một đơn vị cấu trúc. Ta có ô mạng cơ sở *tâm mặt* được kí hiệu bằng chữ F.

– Ở mỗi đáy của hình hộp có thêm một đơn vị cấu trúc. Ta có ô mạng cơ sở *tâm đáy*. (Quy ước kí hiệu bằng chữ như sau : mặt tạo bởi 2 cạnh b, c là A; mặt tạo bởi 2 cạnh a, c là B; mặt tạo bởi 2 cạnh a, b là C).

Ô mạng cơ sở của hệ tinh thể *nguyên thủy* được kí hiệu là *P*. Riêng ô mạng cơ sở mặt thoi được kí hiệu là *R*.

Tổng cộng lại người ta thấy có *14 ô mạng cơ sở* ứng với 14 mạng lưới Brave. Không có một loại ô mạng cơ sở nào khác 14 loại mạng cơ sở đó. Hình dạng, tên gọi của 14 loại ô mạng cơ sở Brave được tổng kết trong hình XII.8. Khi xét hình này ta cần lưu ý :

– Hệ tinh thể ba nghiêng, mặt thoi, sáu phương chỉ có một loại ô mạng cơ sở nguyên thủy P.

---

[1] Một nghiêng hay đơn tà; ba nghiêng là tam tà.

– Hệ tinh thể trực thoi có đủ cả 4 loại ô mạng tinh thể cơ sở : nguyên thủy P, tâm đáy C, tâm khối I, tâm mặt F.

Hệ	Nguyên thủy (P)	Tâm đáy (C)	Tâm khối (I)	Tâm mặt (F)
Ba nghiêng				
Một nghiêng				
Trực thoi				
Bốn phương				
Mặt thoi				
Sáu phương				
Lập phương				

HÌNH XII.8. Ô mạng cơ sở của 14 mạng lưới Brave

3. Tọa độ và chỉ số Milơ

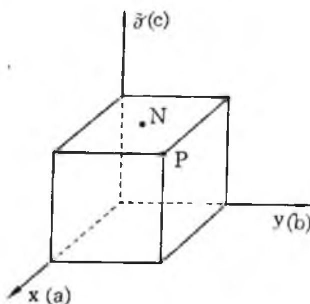
a. Vị trí của 1 đơn vị cấu trúc trong một ô mạng cơ sở được xác định bởi bộ 3 toạ độ (x, y, z) hay (a, b, c). Quy ước coi:

$a = |\vec{a}| = a_o = 1$ trên trục x hay a.

$b = |\vec{b}| = b_o = 1$ trên trục y hay b.

$c = |\vec{c}| = c_o = 1$ trên trục z hay c.

Hình XII.9. Giới thiệu một ô mạng cơ sở lập phương có độ dài 3 cạnh đều bằng 1. Từ đó ta có toạ độ điểm P là (1, 1, 1) hay (1 1 1); điểm N là $\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1\right)$ hay $\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1\right)$.

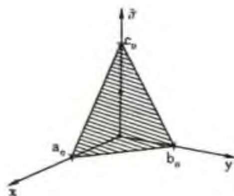


HÌNH XII.9. Minh hoạ việc xác định toạ độ 1 đơn vị cấu trúc trong ô mạng cơ sở lập phương

b. Trong tinh thể học người ta thường dùng chỉ số Milơ để kí hiệu toạ độ của 1 mặt lưới của ô mạng cơ sở.

Mặt lưới của ô mạng cơ sở là một mặt phẳng bất kì có trong ô mạng đó.

Hình XII.10 giới thiệu 1 mặt lưới. Mặt này cắt trục a tại điểm (100), trục b tại điểm (010), trục c tại điểm (002).

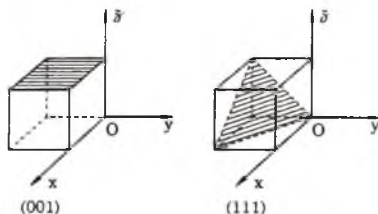


HÌNH XII.10. Minh họa việc xác định chỉ số Milơ

Như vậy có 3 giá trị tương ứng với 3 chữ số khác 0 ở trên là 1, 1, 2.

Lấy nghịch đảo của 3 giá trị trên thì được $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{2}$. Quy đồng mẫu số 3 phân số đó ta có $\frac{2}{2}$, $\frac{2}{2}$, $\frac{1}{2}$. ***Bộ 3 giá trị của 3 tử số là chỉ số Milơ (hkl) của mặt lưới được xét.*** Vậy ta có (hkl) = (221).

Hình XII.11 minh họa chỉ số Milơ của hai trong số các mặt lưới của ô mạng cơ sở lập phương.



HÌNH XII.11 Minh họa chỉ số Milơ của hai trong số các mặt lưới của ô mạng cơ sở lập phương

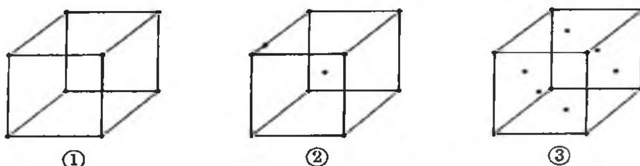
Nếu có 1 trị số âm thì đặt gạch ngang (–) trên kí hiệu chữ hay con số ứng với giá trị âm đó. Chẳng hạn có $(\bar{h},k,l)$ hay $(h, \bar{l}, k)$ hay $(\bar{h}, \bar{l}, \bar{k})$.... Trong ví dụ nêu ra ở hình XII.11 có 1 giá trị âm tương ứng với trục y nên ta viết $(1\ \bar{1}\ 1)$.

1.4. Một số đại lượng về cấu trúc tinh thể

Xét một số đại lượng về cấu trúc tinh thể trong một phạm vi ô mạng cơ sở.

1. Mật độ đặc khít

a) Trước hết ta xét cách xác định số đơn vị cấu trúc (hay số quả cầu) có trong một ô mạng cơ sở. Mỗi loại ô mạng trong số 14 loại có số quả cầu xác định. Xét 3 ô mạng cơ sở liên quan đến khối lập phương (hình XII.12).



HÌNH XII.12. Ba ô mạng cơ sở

① Lập phương nguyên thủy (lập phương P)

② Lập phương nội tâm (lập phương I)

③ Lập phương tâm mặt (lập phương F)

Trong 1 ô mạng cơ sở lập phương nguyên thủy có 8 quả cầu ở 8 đỉnh. Mỗi quả cầu này là chung cho 8 ô mạng cơ sở tiếp xúc nhau ở 1 đỉnh. *Vậy trong 1 ô mạng cơ sở lập phương nguyên thủy có 1 quả cầu* vì $\frac{1}{8}.8 = 1$.

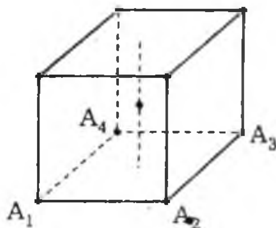
So với ô mạng lập phương cơ sở nguyên thủy, mỗi ô mạng cơ sở lập phương nội tâm có thêm 1 quả cầu ở tâm của nó. *Vậy trong 1 ô mạng cơ sở lập phương nội tâm có 2 quả cầu*, vì $\frac{1}{8}.8 + 1 = 2$.

So với một ô mạng cơ sở lập phương nguyên thủy, mỗi ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt có thêm 6 quả cầu ở 6 mặt mà mỗi quả này chung

cho 2 mặt tiếp xúc nhau của 2 ô mạng cơ sở tiếp xúc qua mặt đó. *Vậy trong 1 ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt có 4 quả cầu*, vì $\frac{1}{8}.8+\frac{1}{2}.6=4$.

Bài tập áp dụng XII.1

Hãy xác định số quả cầu có trong 1 ô mạng cơ sở sáu phương đặc khít có hình dạng được nêu ra trong hình XII.13.



HÌNH XII.13. Một ô mạng cơ sở sáu phương (đặc khít)

Trả lời:

Theo hình XII.13, trong mỗi ô mạng cơ sở này có 1 quả cầu lớp B thuộc riêng của ô mạng. Ta xét lượng góp của các quả cầu ở các đỉnh.

Vì góc $A_2A_1A_4 = 60°$ nên quả cầu A_1 chung cho 12 ô mạng cơ sở, nghĩa là quả cầu A_1 góp $\frac{1}{12}$.

Còn góc $A_1A_2A_3 = 120°$ nên quả cầu A_2 chung cho 6 ô mạng cơ sở, nghĩa là quả cầu A_2 góp $\frac{1}{6}$. Cần chú ý có 2 mặt tương ứng với sự lặp lại ABA. Vậy trong *một ô mạng cơ sở sáu phương đặc khít có 2 quả cầu*, vì

$$1 + 2.2.\frac{1}{12} + 2.2.\frac{1}{6} = 2.$$

a) Mật độ đặc khít (hay mật độ tương đối của sự xếp đặc khít) được xác định bằng *tỉ số giữa thể tích của tất cả quả cầu có trong một ô mạng cơ sở với thể tích chung của ô mạng đó*. Kí hiệu đại lượng này là P, ta có:

$$P = \frac{nV_c}{V_ô} \qquad \text{(XII.4)}$$

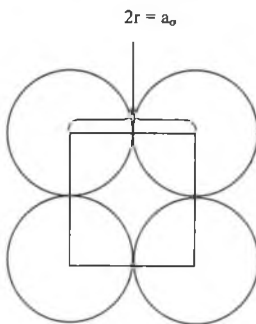
Trong đó thể tích một quả cầu là V_c được tính theo công thức đã biết

$$V_c = \frac{4}{3}\pi r^2 \qquad \text{(XII.5)}$$

$V_ô$ là thể tích chung của một ô mạng cơ sở được xét.

n là số quả cầu có trong ô mạng cơ sở như đã được xác định ở trên.

Ta xét việc tính đại lượng P cho ô mạng cơ sở lập phương nguyên thủy. Hình XII.14 giới thiệu một trong các mặt lưới của ô mạng này, mặt (100). Độ dài mỗi cạnh của khối lập phương ứng với ô mạng cơ sở là $a_o = 2r$, r là bán kính của một quả cầu. Vậy thể tích chung của ô đó là



HÌNH XII.14. Mặt (100) của ô mạng cơ sở lập phương nguyên thuỷ

$$V_ô = a_o^3 = (2r)^3 = 8r^3$$

Theo (XII.5) thể tích 1 quả cầu là $V_c = \frac{4}{3}\pi r^2$.

Như vừa xét, mỗi ô mạng cơ sở này chỉ có 1 quả cầu. Vậy theo (XII.4), ta có

$$P = \frac{1.V_c}{V_ô} = \frac{4}{3}\frac{\pi r^3}{8r^3} = \frac{\pi}{6} \approx 0,52$$

Trị số này có nghĩa là trong 1 ô mạng cơ sở lập phương nguyên thuỷ có 52% thể tích bị chiếm bởi quả cầu, còn 48% thể tích là trống.

Bài tập áp dụng XII.2

Hãy xác định mật độ đặc khít P của ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt.

Trả lời: Hình XII.15 giới thiệu mặt lưới (100) của ô mạng. Căn cứ vào đó, ta xác định được độ dài a_o của mỗi cạnh là $a_0 = 2\sqrt{2}r$.

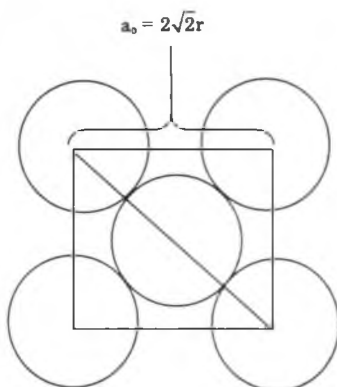
Vậy $V_c = \frac{4}{3}\pi r^2$, còn

$V_ô = a_o^3 = (2\sqrt{2}r)^3$

Chú ý 1 ô mạng cơ sở này có 4 quả cầu. Vậy:

$$P = \frac{4.V_c}{V_ô} = \frac{4.\frac{4}{3}\pi r^3}{16\sqrt{2}r^3} \approx 0,74$$

Như vậy, trong 1 ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt có tới 74% thể tích bị các quả cầu chiếm, chỉ còn 26% thể tích trống. Đây là sự xếp đặc khít nhất.



HÌNH XII.15. Mặt lưới (100) của ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt

2. Khối lượng riêng của tinh thể

Biểu thức tính đại lượng này là:

$$d = \frac{nM}{N_A.V_ô} \qquad \text{(XII.6)}$$

Trong đó: d: là khối lượng riêng, có đơn vị là $kg.m^{-3}$ trong hệ SI

n: số lượng quả cầu có trong ô mạng cơ sở

M: khối lượng mol phân tử (nguyên tử, ion), nghĩa là M là khối lượng N_A quả cầu (một đơn vị cấu trúc)

$V_ô$: thể tích chung của một ô mạng cơ sở.

Chẳng hạn sắt α có tinh thể cấu trúc lập phương nội tâm, biết rằng độ dài cạnh của ô mạng cơ sở đó là a_0 = 2,86 Å. Tính được khối lượng riêng của tinh thể Fe(α) như sau:

$$d = \frac{2.56.10^{-3}kg}{6,02.10^{23}.(2,86.10^{-10}m)^3} \approx 7,952907.10^3 kg.m^{-3}$$

3. Số phối trí

Số phối trí là số đơn vị cấu trúc (hay số quả cầu) bao quanh 1 đơn vị cấu trúc (1 quả cầu) đang xét trong 1 ô mạng cơ sở xác định.

Kí hiệu số phối trí là I_c.

Bảng XII.2. Số phối trí I_c của một số ô mạng cơ sở

Ô MẠNG CƠ SỞ	I_c
Tứ diện	4
Bát diện	6
Lập phương nguyên thủy	8
Sáu phương (đặc khít)	12
Lập phương tâm mặt	12

Trong mạng tinh thể ion còn xét thêm đại lượng tỉ số bán kính cation so với bán kính anion để xét loại cấu trúc.

Phần tiếp theo sẽ xét một số loại tinh thể và các vấn đề có liên quan với mỗi loại đó.

§2. TINH THỂ ION

2.1. Mở đầu

1. Đặc điểm chung

Trong tinh thể ion, *các nút mạng là các ion trái dấu* được xếp *xen kẽ* nhau đóng vai trò các đơn vị cấu trúc. Như vậy, liên kết hóa học trong tinh thể ion chủ yếu là *liên kết ion được tạo ra* bởi *lực tĩnh điện*. Liên kết ion là trường hợp giới hạn của liên kết hóa học.

Như đã đề cập ở trên, *liên kết ion không có tính định hướng*. Ion là vi hạt hình cầu, lực tĩnh điện do ion đó tác dụng đến các ion trái dấu có cường độ như nhau về mọi phía. Liên kết ion cũng *không có tính bão hòa*. Do đó, quanh một ion được chọn có các lớp ion trái dấu được xếp từ gần đến xa dần ion đó.

Một hợp chất ion nào đó sẽ kết tinh theo một dạng tinh thể nhất định sao cho hệ *có năng lượng thấp nhất*. Lúc đó quanh một ion được chọn có nhiều nhất số ion trái dấu, hay ta nói ion đó có *số phối trí cực*

đại. Trong trường hợp lí tưởng, số phối trí cực đại là 12; thực tế con số đó nhỏ hơn.

Độ bền của một mạng lưới tinh thể ion do năng lượng mạng lưới quyết định.

2. Yếu tố hình học

Do liên kết hóa học trong tinh thể ion là liên kết không có tính định hướng nên *yếu tố hình học có vai trò quyết định trong sự tạo thành mạng tinh thể.*

Kí hiệu bán kính ion dương (hay cation) là r_c, ion âm (hay anion) là r_a. *Yếu tố hình học là tỉ số của hai bán kính đó*, là $\frac{r_c}{r_a}$. Cấu trúc mạng tinh thể ion được xác định dựa vào tỉ số này như được chỉ ra trong bảng XII.3.

Bảng XII.3. Một số mạng tinh thể ion chủ yếu

YẾU TỐ HÌNH HỌC	CẤU TRÚC MẠNG TINH THỂ	SỐ PHỐI TRÍ CỰC ĐẠI
$0,732 < \frac{r_c}{r_a} < 1$	Lập phương nguyên thủy (P)	8
$0,414 < \frac{r_c}{r_a} < 0,732$	Lập phương tâm mặt (F)	6
$0,225 < \frac{r_c}{r_a} < 0,414$	Sáu phương đặc khít lí tưởng Lập phương tâm mặt (F) Lập phương tâm khối (I)	4

3. Phân loại hợp chất

Khi xét cấu trúc tinh thể ion, thường chia các hợp chất ion thành bốn loại như sau :

– Hợp chất AB (chẳng hạn CsCl, NaCl, ZnS,...).

– Hợp chất AB_2 (hay A_2B) (chẳng hạn CaF_2, Na_2O,...).

– Hợp chất ABO_3 (chẳng hạn $CaTiO_3$,...).

– Hợp chất AB_2O_4 (chẳng hạn $MgAl_2O_4$,...).

2.2. Một số dạng tinh thể ion

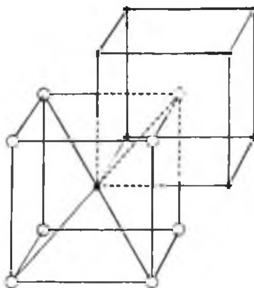
Dựa vào ô mạng cơ sở để xét cấu trúc một số mạng tinh thể ion thường gặp.

1. Tinh thể hợp chất AB

a. Mạng tinh thể CsCl

Yếu tố hình học là $$\frac{r_c}{r_a} = \frac{1,69}{1,81} = 0,934 \quad \text{(XII.7)}$$

Theo bảng XII.3, *mạng tinh thể CsCl là mạng lập phương nguyên thủy* (P). Mỗi loại ion, cation và anion tạo ra mạng lập phương nguyên thủy hai mạng này lồng vào nhau. Như vậy, quanh 1 ion nào đó có tối đa 8 ion trái dấu, nghĩa là *mạng này có* I_c = 8. Hình XII.16 mô tả cấu trúc của mạng tinh thể CsCl.



HÌNH XII.16. Cấu tạo của ô mạng cơ sở tinh thể CsCl lập phương nguyên thủy (P)

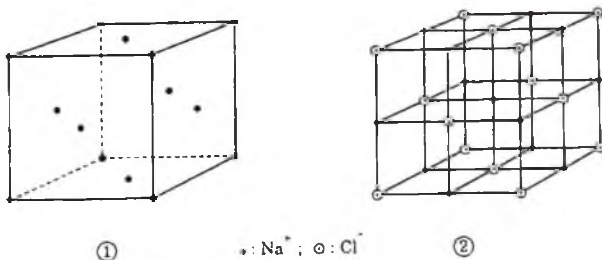
•Ion Cs^+ ; o Ion Cl

Mạng tinh thể CsCl là mạng điển hình của các mạng lập phương nguyên thủy cũng được tạo ra bởi các hợp chất CsBr, TlI, NH_4Cl,... hoặc các hợp kim như Cu–Pd, Li–Hg, Be–Cu, Al–Ni,...

b. Mạng tinh thể NaCl

Yếu tố hình học là $\frac{r_c}{r_a} = \frac{0,95}{1,81} \approx 0,54$ (XII.8)

Theo bảng XII.3, ***tinh thể NaCl có cấu trúc mạng lập phương tâm mặt*** (F). Mỗi loại ion tạo ra một mạng lập phương tâm mặt. Hai mạng lập phương tâm mặt của ion trái dấu lồng vào nhau sao cho khi tịnh tiến một mạng với độ dài $\frac{a}{2}$ thì chồng khít lên mạng kia. Như vậy, mỗi ion được bao bọc xung quanh bởi số lượng nhiều nhất là 6 ion trái dấu. Nói cách khác, mạng tinh thể NaCl có số phối trí cực đại $I_c = 6$. Hình XII.17 mô tả cấu trúc mạng tinh thể NaCl.



HÌNH XII.17. Cấu trúc mạng tinh thể lập phương tâm mặt của NaCl

① Mạng lập phương tâm mặt (F) của một loại ion (Na^+).

② Hai mạng đó của hai loại ion trái dấu lồng vào nhau. Chu kì tịnh tiến của mỗi mạng là $\frac{a}{2}$ sẽ làm cho hai mạng trùng nhau.

Có khoảng 200 chất rắn có cấu trúc tinh thể kiểu NaCl, chẳng hạn như NaF, KCl, CaO, MgO, FeO, ... Trong đó, cấu trúc *mạng tinh thể NaCl* thường gặp và ***điển hình nhất.***

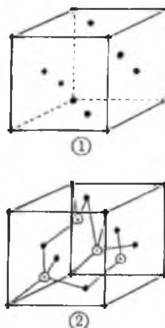
c) Mạng tinh thể ZnS

Yếu tố hình học là $\frac{r_c}{r_a} = \frac{0.74}{1.84} \approx 0.4$ (XII.9)

Theo bảng XII.3, ZnS có thể tạo ra mạng tinh thể lập phương tâm mặt hoặc lập phương tâm khối, hoặc sáu phương đặc khít lí tưởng.

Cấu trúc blenđơ là cấu trúc trong đó *ZnS tạo ra mạng tinh thể lập phương tâm mặt*. Tuy nhiên, ở đây có sự khác so với trường hợp NaCl về việc lồng hai mạng riêng rẽ vào nhau. Do đó, mạng tinh thể blenđơ ZnS có số phối trí cực đại là $I_c = 4$.

Hình XII.18 cho biết cụ thể cấu trúc đó.



HÌNH XII.18. cấu trúc mạng tinh thể blenđơ ZnS

① Ô mạng cơ sở lập phương tâm mặt

② Ô mạng tinh thể của tinh thể blenđơ ZnS do 2 ô mạng trên lồng và nhau.

(●:Zn^{2+}, ⊙: S^{2-})

Cấu trúc vuzit là một mạng tinh thể khác của ZnS.

Cấu trúc vuzit có ô mạng cơ sở sáu phương đặc khít. Mỗi loại ion tạo ra một ô mạng đó, hai ô mạng cơ sở của hai loại ion lồng vào nhau. Do đó, người ta nói *dạng vuzit có cấu trúc tinh thể sáu phương đặc khít kép*. Ô mạng cơ sở này cho *số phối trí* $I_c = 2$.

Các hợp chất như ZnO, AlN, ... cũng tạo được mạng tinh thể vuzit.

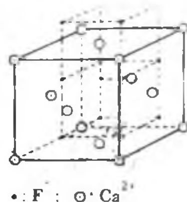
2. Tinh thể của hợp chất AB_2 hay A_2B

a) Mạng tinh thể florit được tạo từ CaF_2.

Yếu tố hình học là $\frac{r_c}{r_a} = \frac{0,99}{1,36} \approx 0,728$

Theo bảng XII.3, CaF_2 tạo ra mạng tinh thể lập phương tâm mặt. *Mạng tinh thể lập phương tâm mặt do các ion Ca^{2+} tạo ra*. Trong 1 ô mạng cơ sở đó có 8 ion F^- nằm ở 8 tâm của 8 hình lập phương nhỏ trong hình lập phương được tạo ra bởi các ion Ca^{2+}. Như vậy, *số phối trí với Ca^{2+} là 8, số phối trí với F^- là 4*.

Hình XII.19 mô tả cấu trúc đó.



HÌNH XII.19. Cấu trúc mạng tinh thể florit của CaF_2

b) Mạng tinh thể ngược florit [1] được cấu tạo từ Na_2O. Mạng này có cấu trúc tương tự như mạng florit, chỉ thay vị trí Ca^{2+} bằng O^{2-}, vị trí F^- bằng Na^+. Mạng tinh thể ngược florit còn được tạo ra bởi các hợp chất khác như: K_2O, Li_2O, K_2S, Li_2S, Mg_2Si, ...

Ngoài một số mạng tinh thể đã được trình bày trên đây còn có nhiều mạng tinh thể khác.

2.3. Năng lượng mạng lưới tinh thể

1. Khái niệm

Năng lượng mạng lưới của một chất kết tinh (tinh thể) là năng lượng cần cung cấp để phá vỡ 1 mol chất đó tạo ra các ion cô lập ở trạng thái cơ bản.

Kí hiệu năng lượng mạng lưới là U_{ml} hay U.

Đơn vị năng lượng mạng lưới trong hệ SI là $kJ.mol^{-1}$.

Chẳng hạn năng lượng mạng lưới của NaCl là 757 $kJ.mol^{-1}$.

Năng lượng mạng lưới U có giá trị tuyệt đối bằng giá trị năng lượng liên kết, dấu ngược lại. Năng lượng mạng lưới có dấu – (vì coi hệ tỏa nhiệt).

Như đã đề cập ở phần trên, năng lượng mạng lưới có vai trò quyết định đối với sự tồn tại của mạng tinh thể. Năng lượng mạng lưới càng lớn thì mạng tinh thể càng bền.

2. Xác định năng lượng mạng lưới

Dưới đây xét ba phương pháp thường dùng.

a) Phương pháp Bocnơ – Landê

Theo Bocnơ, một cách gần đúng, có thể coi năng lượng mạng lưới U là tổng thế năng lượng hút U_h và thế năng đẩy U_d:

---

[1] Còn có thể gọi là phản florit.

$$U = U_h + U_d \qquad (XII.11)$$

Thế năng hút được xác định từ biểu thức:

$$U_h = -\frac{N_A.M.Z_+.|Z_-|e_o^2}{r} \qquad (XII.12)$$

Trong đó: N_A là số Avôgađrô,

Z_+, Z_- là điện tích cation, anion, dấu | | chỉ giá trị tuyệt đối,

e_0 là điện tích nguyên tố (hay điện tích sơ đẳng),

M là hằng số Mađơlung,

r là khoảng cách gần nhất giữa 2 ion trái dấu.

Khi tính M ta phải tính đến tất cả các ion của 1 mol chất, chẳng hạn 1 mol NaCl. Nếu ta chọn 1 ion Na^+ làm chuẩn, quanh nó có

– 6 ion Cl^- ở khoảng cách r,

– 12 ion Na^+ ở khoảng cách $r\sqrt{2}$,

– 8 ion Cl^- ở khoảng cách $r\sqrt{3}$,

– 6 ion Na^+ ở khoảng cách 2r,

– 24 ion Cl^- ở khoảng cách $r\sqrt{5}$.

Vậy $$M = \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - ... + ...\right) \qquad (XII.13)$$

Kết quả tính với NaCl có M = 1,748 ; với CsCl có M = 1,763 ; ...

Thế năng tương tác đẩy được tính theo biểu thức:

$$U_d = \frac{Be_0^2}{r^n}.N_A \qquad (XII.14)$$

Trong đó: các đại lượng N_A, e_0, r như trên.

B và n là các hằng số kinh nghiệm ; giá trị của n = 9 → 12.

Vậy $$U = -\frac{N_A.M.Z_+.|Z_-|e_o^2}{r} + \frac{Be_o^2}{r^n}.N_A \qquad (XII.15)$$

Xét ở điều kiện cân bằng, $r = r_o$, để mạng tinh thể tồn tại bền, biểu thức sau phải được thỏa mãn:

$$\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r_o} = 0 \quad \text{(XII.16)}$$

Thực hiện các biến đổi cần thiết, bỏ chỉ số O ở chân r_o cho thuận lợi ta có:

$$U = \frac{MN_A.M.Z_+.|Z_-|e_o^2}{r}.\left(1-\frac{1}{n}\right) \quad \text{(XII.17)}$$

Phải lấy $|Z_-|$ để bảo đảm $U > 0$.

Áp dụng với NaCl, coi n = 9, thay số (biết r = 2,81Å), tính được năng lượng mạng lưới $U \approx 757$ kJ.mol^{-1}. Trị số này khá lớn nên NaCl khá bền.

b) Phương pháp bán kinh nghiệm Kapustinski

Dựa vào các kết quả thực nghiệm, vào những năm 40 của thế kỉ XX, Kapustinski đã đề nghị công thức sau đây để tính năng lượng mạng lưới tinh thể ion:

$$U = 256,1.\frac{Z_+|Z_-|\sum v}{r_+ + r_-} \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)} \quad \text{(XII.18)}$$

Trong đó, 256,1 được gọi là hằng số kinh nghiệm.

r_+, r_- là bán kính cation, anion (tính theo Å),

Z_+ Z_- là điện tích cation, anion; lấy $|Z_-|$ để $U > 0$,

$\sum v$ là tổng số ion có trong một đơn vị công thức (hay trong công thức kinh nghiệm) của hợp chất đang xét. Chẳng hạn với NaCl có $\sum v = 1+1 = 2$; với $CaCl_2$ có $\sum v = 1+2 = 3$; ...

Công thức Kapustinski cho phép đơn giản hóa việc tính. Chẳng hạn với NaCl có $r_+ = r_{Na^+} \approx 102$pm ; $r_- = r_{Cl^-} = 181$pm;

$\sum v = 2$; $Z_+ = 1$; $|Z_-| = 1$. Vậy

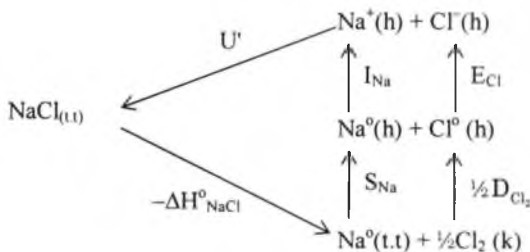
$$U = 256,1 \cdot \frac{2}{2,83} \approx 181 \text{ (kcal.mol}^{-1}\text{)}$$

Hay U = 757kJ.mol^{-1}.

Kết quả này khá phù hợp với kết quả tính được theo phương pháp Bocnơ – Landê ở trên.

c) Chu trình Bocnơ – Habơ

Dựa vào các nguyên lí của Nhiệt động lực hóa học, Bocnơ–Habơ đề nghị dùng chu trình để xác định năng lượng mạng lưới tinh thể U. Phương pháp này dựa trên cơ sở thực nghiệm nên cũng cho kết quả khá tốt. Ta hãy xét việc áp dụng kết quả này cho NaCl.



Theo khái niệm chu trình ta có:

$$U' - \quad \Delta H^0_{NaCl} + S_{Na} + \frac{1}{2}D_{Cl_2} + I_{Na} + E_{Cl} = 0 \qquad \text{(XII.19)}$$

Vậy

$$U' = \Delta H^0_{NaCl} - S_{Na} - \frac{1}{2}D_{Cl_2} - I_{Na} - E_{Cl} \qquad \text{(XII.20a)}$$

Chú ý: $U_{ml} = U = -U'$, nên:

$$U = -(\Delta H^0_{NaCl} - S_{Na} - \frac{1}{2}D_{Cl_2} - I_{Na} - E_{Cl}) \qquad \text{(XII.20b)}$$

Trong đó: ΔH^0_{NaCl} là nhiệt sinh tiêu chuẩn 1 mol NaCl tinh thể từ Na tinh thể và $1/2Cl_2$ ở thể khí,

S_{Na} là năng lượng thăng hoa 1 mol Na tinh thể,

D_{Cl_2} là năng lượng phân li 1 mol Cl_2 thành Cl^o,

I_{Na} là năng lượng ion hóa thứ nhất của natri,

E_{Cl} là ái cực electron của clo,

Kí hiệu t.t chỉ tinh thể; k chỉ khí; h chỉ hơi.

Thay các trị số đo thực nghiệm thu được vào vế phải của (XII.20b), ta có:

$$U = -[-96{,}0 - 26{,}0 - 118.5 - 29{,}0 - (-86{,}0)] = 183.5\ (kcal.mol^{-1})$$

Hay $U \approx 767kJ.mol^{-1}$.

Kết quả này khá phù hợp với kết quả thu được ở phương pháp trên. Vì vậy, trong một số trường hợp người ta thường kết hợp phương pháp chu trình Bocnơ–Habơ với phương pháp Bocnơ–Landê (hay phương pháp bán kinh nghiệm Kapustinski) để xác định ái lực electron E của một số nguyên tố.

§3. TINH THỂ KIM LOẠI

3.1. Mở đầu

Sơ lược về sự hình thành tinh thể kim loại

Trong bảng hệ thống tuần hoàn có khoảng 76% số nguyên tố là kim loại. Nguyên tử kim loại có ít electron hóa trị (thường từ 1 đến 3). Giả thiết nếu có sự hình thành các phân tử kim loại kiểu như Be_2, Mg_2, ... thì trong các phân tử đó có đồng thời các MO bị chiếm và MO chưa bị chiếm ở gần với MO bị chiếm. Do vậy, giữa các phân tử đó có xu hướng xảy ra tương tác giữa các nguyên tử kim loại thông qua e hóa trị làm cho liên kết trong các phân tử này kém bền, dễ bị đứt dẫn tới sự hình thành mạng lưới không gian của các nguyên tử. Như vậy, *tinh thể kim loại được hình thành nhờ liên kết kim loại, là liên kết xuất hiện do tương tác giữa các nguyên tử thông qua e hóa trị của chúng.*

Như vậy, tinh thể kim loại có đơn vị cấu trúc hay nút mạng là các nguyên tử đồng nhất. Vì các đơn vị cấu trúc này là các quả cầu đồng nhất nên lực *liên kết* giữa chúng là lực *không định hướng*. Do đó các tinh thể kim loại có ô mạng cơ sở *với số phối trí lớn tới 8 hay 12.*

thể kim loại có ô mạng cơ sở *với số phối trí lớn tới 8 hay 12.*

Có khoảng 90% số nguyên tố kim loại tạo ra mạng tinh thể thuộc một trong ba dạng: lập phương tâm khối, lập phương tâm mặt hoặc sáu phương đặc khít.

3.2. Một số dạng cấu trúc chủ yếu

1. Cấu trúc lập phương tâm khối

Các kim loại kiềm (từ Li đến Cs), Ba, V, Cr, Fe, W, ... có tinh thể với cấu trúc này. Trong số các kim loại nói trên, người ta thường đề cập đến W. *Do đó cấu trúc tinh thể lập phương tâm khối của kim loại thường được gọi là cấu trúc tinh thể vonfam (W).*

Hình XII.20 minh họa một số chi tiết về cấu trúc này.



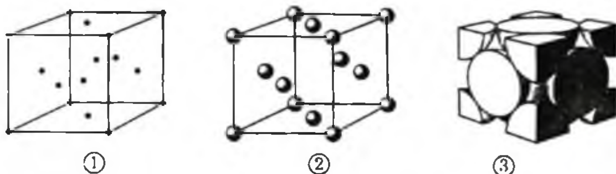
HÌNH XII.20 Cấu trúc tinh thể vonfram (W)
① Ô mạng cơ sở
② Mô tả ô mạng cơ sở bằng hình lập thể các quả cầu đồng nhất
③ Để xác định số đơn vị cấu trúc trong một ô mạng cơ sở.

(Xem thêm chi tiết ở §1 chương XII mục 1.4).

2. Cấu trúc lập phương tâm mặt

Các kim loại Ni, Cu, Ag, Au, Al, ... có cấu trúc tinh thể lập phương tâm mặt. Tương tự như ở điểm 1, khi đề cập đến cấu trúc này, người ta gọi là *cấu trúc tinh thể đồng (Cu).*

Hình XII.21 minh họa một số điểm về cấu trúc này.



HÌNH XII.21. Cấu trúc tinh thể đồng (Cu)

① Ô mạng cơ sở

② Mô tả ô mạng cơ sở bằng cách các quả cầu đồng nhất

③ Để xác định số đơn vị cấu trúc trong một ô mạng cơ sở

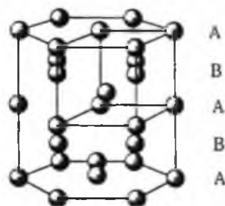
3. Cấu trúc sáu phương đặc khít

Một số kim loại như Zn, Be, Mg, Cd, Co, Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, ... có cấu trúc sáu phương đặc khít. Dạng này thường được gọi là *cấu trúc tinh thể magie (Mg).*

Hình XII.22 minh họa cấu trúc này. Phần vẽ nét đậm là ô mạng cơ sở.

Chi tiết về cấu trúc này xem §.1 chương XII phần 1.2 và hình XII.14.

Cấu trúc tinh thể có vai trò quan trọng khi xét tính chất hóa học, vật lí của nó.



HÌNH XII.22. Cấu trúc tinh thể magie (Mg)

3.3. Mô hình về liên kết trong tinh thể kim loại

1. Mô hình "khí" electron

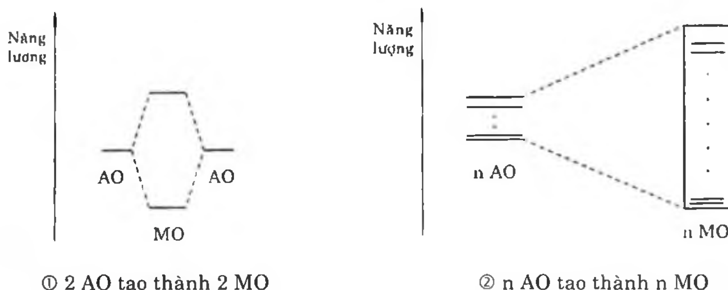
Theo mô hình này, các e hóa trị trong tinh thể kim loại dễ bị tách ra, chuyển động tương đối tự do trong tinh thể, tạo thành các đám "khí" electron. Tương tác giữa các đám "khí" electron với các ion dương ở các nút mạng tạo ra lực liên kết trong tinh thể kim loại.

Tuy còn đơn giản, nhưng mô hình này giải thích ược một số tính chất vật lí của kim loại như tính dẫn nhiệt, dẫn điện, tính dẻo, ... Mô hình này chưa giải thích được tính không đổi của nhiệt dung chất rắn do Đuylông, Pơti tìm ra bằng thực nghiệm.

2. Mô hình miền năng lượng

Mô hình này có một số tên gọi khác nhau như mô hình dải năng lượng hay thuyết vùng, ...

Mô hình này được xây dựng trên cơ sở thuyết MO.



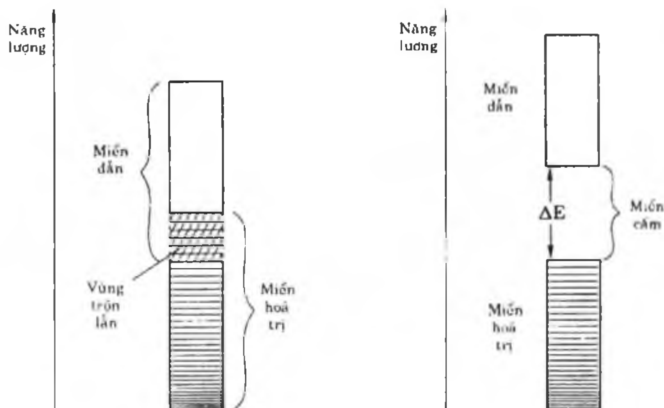
① 2 AO tạo thành 2 MO ② n AO tạo thành n MO

HÌNH XII.23 Minh họa sự áp dụng thuyết MO giải thích liên kết trong tinh thể kim loại

Theo sự gần đúng MO–LCAO, khi có 2 AO tổ hợp tuyến tính ta được 2 MO có khoảng cách khá lớn về năng lượng. Nếu ta có một số lượng lớn các AO, chẳng hạn n AO, tham gia tổ hợp ta thu được một số rất lớn MO. Vì các AO này cùng vỏ hóa trị ns hay np của các nguyên tử cùng một nguyên tố nên có sự gần nhau về năng lượng giữa chúng. Do đó, n MO thu được cũng có năng lượng rất gần nhau, *lập thành miền liên tục*. Chẳng hạn miền các MO được tạo ra từ các AO–1s, 2s hoặc 2p, ... Sự điền e vào các MO cũng tuân theo nguyên lí năng lượng cực tiểu, nguyên lí Pauli, quy tắc Hun 1. Như vậy miền có năng lượng thấp sẽ được điền e trước, đó là *miền hóa trị*. Miền có năng lượng cao hơn còn bị trống, đó là *miền dẫn*.

Có hai khả năng về sự liên hệ giữa hai miền này. Khả năng thứ nhất là hai miền đó có mức năng lượng gần nhau nên giữa chúng sẽ có *vùng trộn lẫn*, hay vùng xen nhau. Đó là trường hợp khi hai miền này được tạo ra từ AO–2s, AO–2p của các nguyên tố kim loại mà năng lượng 2 AO này rất gần nhau. Hình XII.24 ① minh họa cho trường hợp này.

Khả năng thứ hai là hai miền năng lượng đó rời nhau, cách nhau bởi *vùng cấm* (hình XII.24②). Độ rộng ΔE của vùng cấm phụ thuộc vào kim loại cụ thể.



① Miền hóa trị và miền dẫn có vùng trộn nhau

② Miền hóa trị và miền dẫn cách nhau bởi vùng cấm có độ rộng là ΔE

HÌNH XII.24. Hai khả năng liên hệ giữa miền dẫn và miền hóa trị

Mô hình miền năng lượng được áp dụng khá rộng rãi để giải thích các tính chất như tính dẫn điện, bán dẫn hay cách điện của vật thể kim loại, phi kim.

§4. TINH THỂ NGUYÊN TỬ

4.1. Mở đầu

1. Khái niệm

Đơn vị cấu trúc hay nút mạng của loại tinh thể này là *nguyên tử*. Liên kết hóa học đảm bảo tính bền vững của mạng tinh thể là *liên kết cộng hóa trị định hướng*. Do đó, mạng tinh thể này còn có tên là mạng tinh thể cộng hóa trị.

2. Yếu tố quyết định cấu trúc

Đặc điểm về liên kết là yếu tố quyết định cấu trúc và số phối trí của mạng tinh thể nguyên tử (yếu tố hình học không có vai trò lớn như trong trường hợp tinh thể ion).

Căn cứ vào đặc điểm về liên kết để hình thành mạng tinh thể, có thể chia mạng tinh thể này thành mạng không gian hai chiều và mạng không gian ba chiều.

4.2. Một số dạng tinh thể

1. Tinh thể kim cương

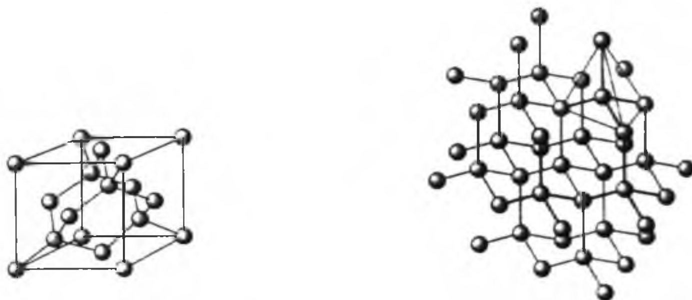
Tinh thể kim cương có cấu trúc tứ diện đều điển hình. Đây cũng là mạng tinh thể không gian ba chiều.

Xét về mặt tinh thể học, cấu trúc tứ diện được hình thành do sự lồng vào nhau của các cấu trúc lập phương tâm mặt với vectơ tịnh tiến có độ dài là $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Như vậy, trong mỗi ô mạng cơ sở, ngoài số đơn vị cấu trúc như ở ô mạng lập phương tâm mặt thông thường còn có thêm 4 nguyên tử chiếm 4 hốc tứ diện T ở bên trong. Do đó, ô mạng cơ sở của kim cương có số phối trí $I_c = 4$, có số đơn vị cấu trúc là 8 (vì $4 + \frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 6 = 8$).

Xét về mặt hóa học, cấu trúc tứ diện đều của kim cương chính là cấu trúc được tạo ra do *liên kết hóa học giữa các nguyên tử C lai hóa sp^3*. Thực nghiệm cho thấy khoảng cách giữa hai nguyên tử C cạnh nhau

trong mạng tinh thể kim cương là 1,54Å, gần với độ dài liên kết đơn trong C–C trong các hợp chất hiđrocacbon no.

Hình XII.25 minh họa cấu trúc tinh thể kim cương



① Ô mạng cơ sở ② Một phần của khối tinh thể kim cương

HÌNH XII.25. Cấu trúc tinh thể kim cương

Các nguyên tố Si, Ge, Sn (dạng α) ở dạng đơn chất cũng kết tinh theo mạng tinh thể kim cương.

Các hợp chất như ZnS, GaAs, SiC (cacborun), ... cũng kết tinh theo mạng tinh thể kim cương. Tuy nhiên, trong tinh thể các hợp chất này có điểm khác so với tinh thể các đơn chất ở trên là có sự phân cực của liên kết hóa học.

2. Tinh thể than chì

Than chì có cấu trúc theo lớp, là một ví dụ điển hình về cấu trúc hai chiều.

Về mặt tinh thể hóa học, cấu trúc tinh thể than chì theo kiểu ABAB, ... sáu phương đặc khít. Trong cấu trúc đó, nguyên tử cacbon ở lớp A lệch với vị trí nguyên tử cacbon ở lớp B một khoảng là 1.42Å.

Xét về mặt hóa học, *nguyên tử cacbon* trong tinh thể than chì *có lai hóa sp^2*. Các nguyên tử cacbon trong cùng một lớp tạo với nhau các vòng

phẳng 6 cạnh tương tự như vòng benzen. ***Độ dài liên kết ở vòng phẳng thuộc cùng một lớp là 1, 42*** Å. Các lớp liên kết với nhau bằng lực Van đơ Van, ***khoảng cách hai lớp liên tiếp là 3,35*** Å. Hình XII.26 minh họa cấu trúc đó.



HÌNH XII.26 Tinh thể than chì

① Liên kết giữa các nguyên tử cacbon lai hóa sp^2 tạo thành từng lớp than chì

② Các lớp tinh thể than chì xếp chồng lên nhau

Asen (As), photpho đen (P) cũng có cấu trúc tinh thể theo lớp tương tự than chì. Hợp chất bo nitơrua B_3N_2 có cấu trúc tinh thể rất gần với cấu trúc lớp của than chì. Trong cấu trúc này, các nguyên tử B và N xen kẽ nhau. N có độ âm điện lớn hơn hẳn độ âm điện của B nên các e tạo liên kết gần như định cư ở gần N do đó tinh thể B_3N_2 không có tính dẫn điện như ở than chì.

§5. TINH THỂ PHÂN TỬ

5.1. Mở đầu

Trong tinh thể phân tử, *các phân tử chiếm các nút mạng. Lực duy trì mạng tinh thể là lực hút yếu* giữa các phân tử như lực Van đơ Van, liên kết hiđro. Do các lực này yếu nên chúng không ảnh hưởng đến sự phân bố e trong các phân tử của tinh thể. Cũng do lực liên kết yếu nên

tinh thể phân tử nói chung là mềm, dễ bị biến dạng, dễ nóng chảy hay thăng hoa. Tinh thể phân tử là các chất cách điện vì sự giải tỏa e chỉ xảy ra trong phạm vi từng phân tử riêng rẽ chứ không thành hệ thống toàn mạng.

5.2. Một số dạng tinh thể phân tử

Căn cứ vào lực liên kết, các tinh thể được chia thành hai dạng.

1. Tinh thể phân tử có liên kết hiđro

Ví dụ điển hình về loại tinh thể này là tinh thể nước đá (đã được đề cập ở chương VIII). Dạng tinh thể này còn được tạo ra bởi HF hoặc NH_3 hoặc axit cacboxilic, ... là các hợp chất có khả năng tạo liên kết hiđro.

2. Tinh thể phân tử có tương tác Van đơ Van

He, H_2 kết tinh theo kiểu mạng tinh thể sáu phương đặc khít.

Ne, Ar, Kr, Xe, Rn kết tinh ở dạng tinh thể lập phương tâm mặt.

Cl_2 kết tinh ở dạng tinh thể bốn phương.

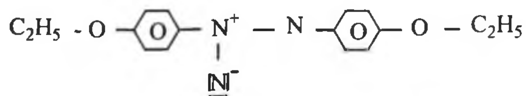
Br_2, I_2 kết tinh ở dạng tinh thể trực thoi.

CO_2 rắn – tuyết cacbonic – kết tinh ở dạng tinh thể lập phương tâm mặt (trong mạng tinh thể này, các phân tử CO_2 thẳng có 4 kiểu định hướng khác nhau).

Các hợp chất hữu cơ như benzen, naphtalen, ... cũng tạo được mạng tinh thể phân tử.

Tinh thể lỏng

Có những chất hữu cơ khi chuyển từ trạng thái rắn sang trạng thái lỏng đẳng hướng xuất hiện một trạng thái trung gian là trạng thái lỏng dị hướng, được gọi là trạng thái tinh thể lỏng. Cho đến nay người ta phát hiện ra khoảng 5000 hợp chất hữu cơ có khả năng tồn tại ở trạng thái tinh thể lỏng. p, p'–azoxiphenetol là một trong các chất đó.



Tinh thể lỏng có vai trò quan trọng trong công nghiệp điện tử hiện đại. Tinh thể lỏng được dùng để chế tạo các thiết bị điện quang, máy tính, đồng hồ, tivi, ...

TÓM TẮT CHƯƠNG XII

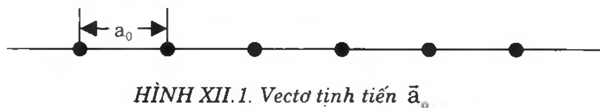
1. Một số vấn đề chung

Tinh thể là trạng thái tồn tại của vật chất mà ở đó có sự phân bố tuần hoàn theo những quy luật nhất định tạo thành mạng lưới không gian đều đặn giữa các đơn vị cấu trúc (nguyên tử, ion, phân tử).

Một số ví dụ về tinh thể : tinh thể muối ăn NaCl (đơn vị cấu trúc là Na^+, Cl^-); tinh thể kim cương (đơn vị cấu trúc là nguyên tử C); tinh thể cacbonic CO_2 (đơn vị cấu trúc là CO_2),...

Như vậy, tinh thể là dạng cấu trúc lí tưởng của vật chất ở trạng thái rắn, là dạng có trật tự cao nhất của sự xắp xếp vật chất. Ở dạng tinh thể, thế năng tương tác giữa các hạt đơn vị cấu trúc lớn hơn hẳn động năng chuyển động nhiệt của các vi hạt đó; các vi hạt hầu như chỉ dao động quanh vị trí cân bằng.

a) Tịnh tiến 1 điểm theo một chiều với các đoạn a_o như nhau ta có *một dãy điểm.* $\vec{a}_o$ là vectơ tịnh tiến. $a_o = |\vec{a}_o|$ được gọi là *chu kì tịnh tiến*. Hình XII.1 minh họa các khái niệm đó.



HÌNH XII.1. Vectơ tịnh tiến $\vec{a}_o$



① Bốn phương đặc khít ② Sáu phương đặc khít

HÌNH XII.4. Các cách xếp quả cầu đồng nhất

Trong mạng tinh thể có hai cách chồng khít lên nhau của các quả cầu ở các lớp:

$$AB\ AB... \quad (XII.1)$$

Đó là cách xếp *sáu phương đặc khít.*

Hoặc $$ABC\ ABC... \quad (XII.2)$$

Đó là cách xếp *lập phương đặc khít.*

Ô mạng cơ sở là một đơn vị cơ bản mà xuất phát từ đó ta có thể thu được toàn bộ tinh thể khi cho nó tịnh tiến theo hướng của ba trục toạ độ Ox, Oy, Oz.

Mỗi ô mạng cơ sở tương ứng với một hình hộp có 6 thông số mạng gồm 3 độ dài a, b, c và 3 độ lớn của các góc α, β, γ.

Bảng XII.1. Một số đặc điểm của 7 hệ tinh thể nguyên thủy

HỆ TINH THỂ	ĐẶC ĐIỂM VỀ HÌNH DẠNG	TƯƠNG QUAN GIỮA CÁC THÔNG SỐ MẠNG	
		CÁC CẠNH	CÁC GÓC
Lập phương	Khối lập phương	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Bốn phương	Lăng trụ thẳng, đáy vuông	$a = b ; c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Trực thoi	Lăng trụ thẳng, đáy chữ nhật	a, b, c	$\alpha = \beta = \gamma = 90^0$
Một nghiêng	Lăng trụ nghiêng, đáy chữ nhật	a, b, c	$\alpha = \gamma = 90^0; \beta \neq 90^0$
Mặt thoi	Các mặt đều là hình thoi	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$
Sáu phương	Lăng trụ thẳng, đáy hình thoi (2 góc ở đỉnh đều 60^0)	$a = b ; c$	$\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$
Ba nghiêng	Khối hộp bất kì	$a \neq b \neq c$	$a \neq b \neq c \neq 90^0$

Mật độ đặc khít (hay mật độ tương đối của sự xếp đặc khít) được xác định bằng *tỉ số giữa thể tích của tất cả quả cầu có trong một ô mạng cơ sở với thể tích chung của ô mạng đó.* Kí hiệu đại lượng này là P, ta có:

$$P = \frac{nV_c}{V_0} \quad (XII.4)$$

Trong đó thể tích một quả cầu là V_c được tính theo công thức đã biết

$$V_c = \frac{4}{3}\pi r^2 \qquad \text{(XII.5)}$$

$V_ô$ là thể tích chung của một ô mạng cơ sở được xét.

n là số quả cầu có trong ô mạng cơ sở như đã được xác định ở trên.

Khối lượng riêng của tinh thể d

Biểu thức tính đại lượng này là: $d = \frac{nM}{N_A.V_ô}$ (XII.6)

Trong đó: d: là khối lượng riêng, trong hệ SI d có đơn vị là $kg.m^{-3}$

n: số lượng quả cầu có trong ô mạng cơ sở

M: khối lượng mol phân tử (nguyên tử, ion), nghĩa là M là khối lượng N_A quả cầu (một đơn vị cấu trúc)

$V_ô$: thể tích chung của một ô mạng cơ sở.

Số phối trí là số đơn vị cấu trúc (hay số quả cầu) bao quanh 1 đơn vị cấu trúc (1 quả cầu) đang xét trong 1 ô mạng cơ sở xác định.

2. Một số dạng tinh thể

Trong tinh thể ion, các nút mạng là *các ion trái dấu* được xếp xen kẽ nhau đóng vai trò các đơn vị cấu trúc. Như vậy, liên kết hóa học trong tinh thể ion chủ yếu là *liên kết ion* được tạo ra bởi *lực tĩnh điện*. Liên kết ion là trường hợp giới hạn của liên kết hóa học.

Một hợp chất ion nào đó sẽ kết tinh theo một dạng tinh thể nhất định sao cho hệ *có năng lượng thấp nhất*. Lúc đó quanh một ion được chọn có nhiều nhất số ion trái dấu. hay ta nói ion đó có số phối trí cực đại. Trong trường hợp lí tưởng, số phối trí cực đại là 12, thực tế con số đó nhỏ hơn.

Độ bền của một mạng lưới tinh thể ion do năng lượng mạng lưới quyết định.

Do liên kết hóa học trong tinh thể ion là liên kết không có tính định hướng nên *yếu tố hình học có vai trò quyết định trong sự tạo thành mạng tinh thể.*

Kí hiệu bán kính ion dương (hay cation) là r_c, ion âm (hay anion) là r_a. *Yếu tố hình học là tỉ số của hai bán kính đó*, là $\frac{r_c}{r_a}$. Cấu trúc mạng tinh thể ion được xác định dựa vào tỉ số này như được chỉ ra trong bảng XII.3.

Bảng XII.3. Một số mạng tinh thể ion chủ yếu

YẾU TỐ HÌNH HỌC	CẤU TRÚC MẠNG TINH THỂ	SỐ PHỐI TRÍ CỰC ĐẠI
$0,732 < \frac{r_c}{r_a} < 1$	Lập phương nguyên thủy (P)	8
$0,414 < \frac{r_c}{r_a} < 0,732$	Lập phương tâm mặt (F)	6
$0,225 < \frac{r_c}{r_a} < 0,414$	Sáu phương đặc khít lí tưởng Lập phương tâm mặt (F) Lập phương tâm khối (I)	4

Ví dụ: CsCl mạng tinh thể P, NaCl mạng tinh thể F, ...

Năng lượng mạng lưới của một chất kết tinh (tinh thể) là năng lượng cần cung cấp để phá vỡ 1 mol chất đó tạo ra các ion cô lập ở trạng thái cơ bản.

Một số phương pháp thường dùng để xác định năng lượng mạng lưới tinh thể ion: Phương pháp Bocnơ – Lanđê, Phương pháp bán kinh nghiệm Kapustinski, Chu trình Bocnơ – Habơ.

Tinh thể kim loại được hình thành nhờ liên kết kim loại, là liên kết xuất hiện do tương tác giữa các nguyên tử thông qua e hóa trị của chúng.

Như vậy, tinh thể kim loại có đơn vị cấu trúc hay nút mạng là các nguyên tử đồng nhất. Vì các đơn vị cấu trúc này là các quả cầu đồng nhất nên lực *liên kết* giữa chúng là lực *không định hướng*. Do đó các tinh thể kim loại có ô mạng cơ sở *với số phối trí lớn tới 8 hay 12.*

Ví dụ: Tinh thể lập phương tâm khối như vonfam (W), lập phương tâm mặt như tinh thể đồng (Cu), sáu phương đặc khít như magie (Mg).

Có một số mô hình về liên kết trong tinh thể kim loại. thường được xét đến là mô hình "khí" electron, mô hình miền năng lượng.

Mạng tinh thể nguyên tử có đơn vị cấu trúc hay nút mạng là nguyên tử. Liên kết hoá học trong mạng tinh thể nguyên tử là liên kết cộng hoá trị định hướng.

Đặc điểm về liên kết là yếu tố quyết định cấu trúc và số phối trí của mạng tinh thể nguyên tử (yếu tố hình học không có vai trò lớn như trong trường hợp tinh thể ion).

Căn cứ vào đặc điểm về liên kết để hình thành mạng tinh thể. Có thể chia mạng tinh thể này thành mạng không gian hai chiều, mạng không gian ba chiều.

Tinh thể kim cương có cấu trúc tứ diện đều điển hình. Đây cũng là mạng tinh thể không gian ba chiều.

Xét về mặt hóa học, cấu trúc tứ diện đều của kim cương chính là cấu trúc được tạo ra do *liên kết hóa học giữa các nguyên tử C lai hóa sp^3*. Thực nghiệm cho thấy khoảng cách giữa hai nguyên tử C cạnh nhau trong mạng tinh thể kim cương là 1,54Å, gần với độ dài liên kết đơn trong C–C trong các hợp chất hiđrocacbon no.

Than chì có cấu trúc theo lớp, là một ví dụ điển hình về cấu trúc hai chiều.

Ngoài hai loại trên, còn có tinh thể phân tử như tuyết cacbonic (CO_2) rắn, nước đá, ...; tinh thể lỏng rất nhiều ứng dụng.

BÀI TẬP

XII.1. Tinh thể là gì ? Hãy cho biết tóm tắt các tính chất chủ yếu của tinh thể.

XII.2. Tinh thể được hình thành nhờ những loại liên kết hóa học nào ? Hãy nêu ví dụ.

XII.3. Thế nào là chu kì tịnh tiến ? dãy điểm ? lưới điểm ? mạng không gian ? Dựa vào mạng không gian có thể hình dung tinh thể là gì ?

XII.4. Dựa vào nguyên lí xếp đặc khít các quả cầu đồng nhất, hãy mô tả hai sự xếp quả cầu bốn phương và sáu phương.

XII.5. Thế nào là sự xếp quả cầu theo kiểu AB AB ...; ABC ABC ...? Hốc tứ diện T, hốc bát diện O là gì ?

XII.6. Ô mạng cơ sở là gì ? Hãy cho biết cụ thể về 6 thông số mạng của một ô mạng cơ sở (có vẽ hình).

XII.7. Hãy nêu tên, nói rõ đặc điểm về hình dạng, tương quan giữa các thông số mạng của 7 hệ tinh thể nguyên thuỷ.

XII.8. Thế nào là ô mạng cơ sở nội tâm, tâm mặt, tâm đáy ? Có bao nhiêu ô mạng cơ sở Brave ? Hãy kể tên cụ thể.

XII.9. Hãy vẽ hình cho mỗi mặt lưới của ô mạng cơ sở lập phương nguyên thuỷ theo chỉ số Milơ sau đây:

$$(1, 1, 1) ; (\bar{1}, \bar{1}, \bar{1}) ; (001) ; (010) ; (100).$$

XII.10*. Hãy xác định số quả cầu đồng nhất có trong một ô mạng cơ sở lập phương tâm đáy.

XII.11*. Mật độ đặc khít P là gì ? Hãy tìm trị số P của ô mạng cơ sở tinh thể lập phương nội tâm.

XII.12*. Biết Na có r = 1,9Å ; M = 23, tìm khối lượng riêng của tinh thể Na.

XII.13. Hãy cho biết các đặc điểm chung của mạng tinh thể ion. Yếu tố nào quyết định sự hình thành mạng tinh thể ion ?

XII.14. Hãy mô tả mạng tinh thể của mỗi chất sau và tìm I_c, n của mỗi ô mạng đó:

a) CsBr ; b) KCl ; c) Blenđơ ZnS.

XII.15. Thế nào là mạng tinh thể florit, ngược florit ?

XII.16. Năng lượng mạng lưới là gì ? Hãy cho biết vai trò của nó đối với sự tồn tại của tinh thể.

XII.17. Hãy cho biết nội dung của mỗi phương pháp xác định năng lượng mạng lưới sau đây (áp dụng cho NaCl):

a) Bocnơ – Lanđê.

b) Kapustinski.

c) Chu trình Bocnơ – Habơ.

XII.18. Thế nào là liên kết kim loại ? Tại sao mạng tinh thể kim loại có số phối trí lớn ?

XII.19. Hãy cho biết cụ thể về mạng tinh thể đồng.

XII.20. Mạng tinh thể magie có cấu trúc như thế nào ?

XII.21. Hãy mô tả mạng tinh thể vonfam.

XII.22. Mô hình miền năng lượng giải thích liên kết hóa học trong tinh thể kim loại như thế nào ?

XII.23. Tinh thể nguyên tử là gì ? Yếu tố nào có vai trò quyết định trong sự hình thành tinh thể nguyên tử ?

XII.24. Hãy giải thích nguyên nhân về sự khác nhau về độ cứng, tính dẫn điện của kim cương so với than chì.

XII.25. Thế nào là mạng tinh thể phân tử ? Có những loại mạng tinh thể phân tử nào ? Hãy nêu ví dụ.

HƯỚNG DẪN GIẢI HOẶC ĐÁP SỐ BÀI TẬP

(Chỉ trình bày đối với một số bài)

Chương I

I.1. C đúng nhất.

I.7. và **I.8**

Số nguyên tử hay số phân tử N_i của chất i được tính theo công thức:

$$N_i = n_i \cdot N_A = \frac{m_i}{M_i} \cdot N_A$$

Trong đó m_i là khối lượng chất i,

M_i là khối lượng mol nguyên tử (khi i là chất đơn nguyên tử) hay khối lượng mol phân tử của i,

N_A là hằng số Avôgađrô.

Vì m_i cố định nên N_i tỉ lệ nghịch với M_i.

I.9*. a) 46 hay 92 vì công thức oxit đó có thể là NO_2 hay $N_2O_4 \equiv (NO_2)_2$.

I.11. B là câu đúng.

I.12. $M_X = 44g$.

I.13. $m_{CO_2} = 44.0,15 = 6,6$ (g)

$m_y = 2.\ m_{CO_2} = 13,2$ (g)

I.14. Viết hai phương trình phản ứng. Từ tỉ lệ số mol đầu bài đã cho, kết luận phản ứng xảy ra. Từ đó tính được

$n_{SO_2} \approx 0,18mol \rightarrow 28,44g$; $n_{H_2SO_4} = 0,36mol \rightarrow 35,28g$

I.15*. a) Tìm ra $\frac{d_{D/N_2}}{d_{N_2/th}} = \frac{M_D}{28} = 2,286 \rightarrow M_{t,D} = 64$

D: SO_2 → Muối đã phản ứng có thể là $KHSO_3$ hay K_2SO_3.

b) Viết phương trình các phản ứng xảy ra, tìm được $n_{SO_2} = 0,3mol$. Xét cả hai trường hợp:

Nếu A là $KHSO_3 \rightarrow$ B là $KHSO_4$

Nếu A là $K_2SO_3 \rightarrow$ B là K_2SO_4

Số gam $KHSO_3$ là 36,0g $\rightarrow$ $KHSO_4$ có 40,8g

K_2SO_3 là 47,4g $\rightarrow$ K_2SO_4 có 52,2g.

I.16. a. Viết ba phương trình phản ứng cháy.

Lập và giải hệ ba phương trình bậc nhất, tính ra hỗn hợp Y gồm 40% H_2 ; 25% CO và 35% CH_4 (theo số mol hay theo thể tích).

I.17*. 1.a) Nên có nhận xét hay biện luận để thấy trong dung dịch B còn H_2SO_4 dư.

b) Kết quả $C_{M^+} = 3mol/l$ (M^+ gồm K^+, Na^+)

$C_{H^+} = mol/l$; $C_{SO_4^{2-}} = C_{H_2SO_4\ đầu} = 2M$

2. Theo số liệu đã cho chưa tìm được % hỗn hợp.

3. a) Cần nhận xét số liệu để thấy $n_{H^+} = \frac{1}{2}n_A$, nghĩa là A không bị tác dụng hết bởi H^+ (hay H_3O^+). Do đó, trước khi làm toán phải chú ý cách thí nghiệm.

b) Theo đầu bài, có P = 0,806 atm

Dung dịch F có $C_{M^+} = 1M$ (M^+ gồm K^+, Na^+)

$C_{Cl^-} = 1M$

$C_{XO_3^{2-}} = 1,5M$ (XO_3^{2-} : CO_3^{2-} và SO_3^{2-})

Chú ý: Nếu làm thí nghiệm ngược với thứ tự đã cho thì kết quả sẽ như thế nào?

I.22. Chú ý tính theo công thức:



$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow 3SO_4^{2-} \rightarrow 3H_2SO_4$$

Kết quả: 0,018 mol $H_2SO_4 \rightarrow$ 1,764g.

I.26. b) $C_{10}H_8 + 24CuO \xrightarrow{t^o} 10CO_2 + 4H_2O + 24Cu$

I.27. b) $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 + 5C \xrightarrow{1500^oC} 3CaSiO_3 + 5CO + 2P$

I.32*. a) Lập và giải phương trình đại số bậc hai

$1,15A^2 - 0,8A - 67,2 = 0 \rightarrow A_1 = 24$; $A_2 = -18,67$

$A = A_1 = 24 \rightarrow$ X: Mg. Suy ra Y: S

b) Chú ý bài toán có lượng Mg dư 3,6g nên thu được 11,2g MgS.

Chương II

II.4. Từ $E = nh\nu \rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = h\nu\,(n_2 - n_1)$

Vậy thay số ta có $\Delta E \approx 26,5.10^{-24} J.mol^{-1}$

Với 1 mol ta có $\Delta E_{mol} = N_A.\,\Delta E \approx 15,961\ J.mol^{-1}$

II.8. Chỉ có K bị tác dụng của ánh sáng đó.

Từ $h\nu = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv_0^2 \rightarrow v_0 \approx 8,090.10^6 m/s$

II.10. Từ $\varepsilon = h\nu = 4,6375.10^{-19} J$

Từ $p = \frac{h\nu}{c} = \frac{\varepsilon}{c} = 1,54583.10^{-27} kg.m.s^{-1}$

Từ $p = mc \rightarrow m = \frac{p}{c} \approx 5,1527.10^{-36} kg$ (rất bé)

Lưu ý: khi nói hạt photon (hay photon) nhưng khối lượng của nó phải phụ thuộc vào tần số (hay bước sóng) cụ thể.

II.13. Cần nhớ khái niệm eV, từ đó xét được trị số U để đưa vào biểu thức:

$$\lambda = \frac{12,25}{\sqrt{U}}\ (\text{Å})$$

Vậy 10eV $\rightarrow \lambda \approx 3,870$ Å

100eV $\rightarrow \lambda \approx 1,225$ Å

1000eV $\rightarrow \lambda \approx 0,387$ Å

Thứ tự trên chỉ ra quy luật liên hệ giữa năng lượng với λ.

Quy luật đó được thể hiện trong quan hệ thiết lập được từ các hệ thức dơ Brơi.

II.15*. Từ biểu thức $m.\Delta x.\Delta v_x \geq \hbar$

Có $\Delta x \geq \frac{\hbar}{m\Delta v_x}$. Thay số (chú ý bài toán thứ nguyên), ta được $\Delta x \geq 2.10^{-34}m$.

Sai số này quá nhỏ có thể bỏ qua. Vậy hạt đó không phải là vi hạt.

Chương III

III.2. Trị số của hai xác suất đó nằm trong khoảng

$$0 \leq ; \leq 1 \rightarrow 0 \leq X \leq 1$$

Tuy nhiên khả năng bằng 1 là rất thấp.

III.3. Từ $Ng = \int |Ng|^2 dV = 1 \rightarrow N = \frac{1}{\sqrt{\int g^2 dV}}$

Hoặc $N = \frac{1}{\sqrt{\int g^* g dV}}$

III.12. Trị năng lượng E_n phản ánh tính chất hạt ; trị này bị lượng tử hóa theo n.

Hàm sóng $\psi_n(x)$ khi $n \geq 2$ có điểm nút trong hộp thế phản ánh tính chất sóng của hạt lượng tử đang xét.

Vậy hai kết quả đó, tức là năng lượng và hàm sóng phản ánh đặc trưng lượng tử của hệ được xét.

Chương IV

IV.8*. Với D (đơteri), tương tự H, nghĩa là cũng có Z = 1.

Từ hệ thức

$\bar{v} = R_H \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right) = 109700 \left(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2}\right)$ (theo cm^{-1}). Vậy:

$$\bar{v}_{2\rightarrow 1} = 109700 \left(1 - \frac{1}{4}\right) = 82275 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{v}_{3\rightarrow 1} = 109700 \left(1 - \frac{1}{9}\right) = 97511 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{v}_{4\rightarrow 1} = 109700 \left(1 - \frac{1}{16}\right) = 102843 \text{ cm}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\infty\to1} = 109700\,(1 - \frac{1}{\infty}) = 109700\ cm^{-1}$$

Tuy nhiên cần chú ý D tức là hạt nhân của ${}_1D^2$ nặng gấp đôi hạt nhân ${}_1H^1$ do đó các vạch của ${}_1D^2$ bị chuyển dời khoảng 20 → 30cm^{-1} về phía sóng ngắn (năng lượng lớn hơn) so với H.

Các hệ thức khác với $Z \neq 1$, ta có $\bar{v} = Z^2R_H\,(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2})$

Vậy với He^+ (Z = 2) thì $\bar{v} = 4R_H\,(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2})$

Kết quả

$$\bar{v}_{2\to1} = 329200\ cm^{-1}\ ;\ \bar{v}_{3\to1} = 390000\ cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{4\to1} = 411200\ cm^{-1}\ ;\ \bar{v}_{2\to1} = 438800\ cm^{-1}$$

Với Li^{2+} (Z = 3) thì $\bar{v} = 9R_H\,(\frac{1}{n_t^2} - \frac{1}{n_c^2})$

Kết quả

$$\bar{v}_{2\to1} = 740700\ cm^{-1}\ ;\ \bar{v}_{3\to1} = 877500\ cm^{-1}$$

$$\bar{v}_{4\to1} = 925200\ cm^{-1}\ ;\ \bar{v}_{2\to1} = 987300\ cm^{-1}$$

IV.13*. a) Khái niệm này – theo định nghĩa – khác nhau. Obitan nguyên tử AO là một khái niệm khoa học, là một hàm sóng, sóng vật chất đơ Brơi; là một hàm toán học.

Mây electron là một hình ảnh vay mượn để giúp cho sự hình dung về chuyển động của e trong nguyên tử (hay phân tử, sau này xét) được dễ hơn.

Tuy nhiên, theo bài tập áp dụng IV.7, giữa hàm sóng không gian ψ(r) với mây electron có liên hệ qua hàm mật độ xác suất, cần nhấn mạnh, đây chỉ là liên hệ hình thức, ta có thể thiết lập như sau:

$$\underbrace{\psi_{nlm}(\vec{r})}_{AO} \longrightarrow |\psi_{nlm}(\vec{r})|^2$$

Độ dày/thưa của mây e — tỉ lệ với — $-e|\psi(\vec{r})|^2$

$\psi(\vec{r}) \rightarrow |\psi(\vec{r})|^2$

$\updownarrow$

mây e ~ $-e|\psi(\vec{r})|^2$

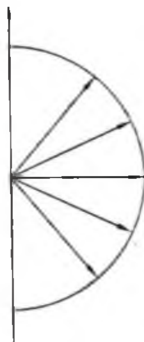
Do đó. không nên lẫn lộn hai khái niệm này. Nếu có ai đó nói hoặc viết "mây e là AO" nên coi đó là sự nhầm lẫn !

Hình dạng AO được biểu diễn qua hình dạng hàm mật độ xác suất. Đây cũng là sự vay mượn "nội bộ". Định nghĩa AO trong sách Hóa học lớp 10 được nêu ra dựa vào sự "vay mượn nội bộ" này. Do đó, định nghĩa đó nên coi là đúng nhưng chưa đủ. Ở mức độ hóa học phổ thông có thể tạm dùng như vậy để người học có điều kiện dễ dàng hơn trong việc tiếp cận một khái niệm trừu tượng đó là AO.

IV.19*. Có hai hình vẽ sau đây, đề nghị bạn đọc ghi tiếp những kí hiệu còn thiếu.



HÌNH IV.14



HÌNH IV.15

Chương V

V.5. Theo quy ước, hằng số chắn b. Số đơn vị điện tích hạt nhân hiệu dụng tác dụng lên mỗi e trong phân lớp được xét là (Z–b), ta có bảng sau:

Kali			
Phân lớp e	Hằng số chắn b		(Z – b)
1s		0,3	18,70
2s, 2p	2.0,85 + 7.0,35	4,15	14,85
3s, 3p	2.1,0 + 8.0, 85 7.0,35	11,25	7,75
4s		16.8	2,2
Sắt: Xét tương tự trên ta có			
1s	0,30		25,75
2s, 2p	4,15		21,15
3s, 3p	11,25		14,75
3d	19,75		6,25
4s	22,25		3,75

V.6*. Từ $\varepsilon_{nl} = -\dfrac{(Z-b)^2}{(n^*)^2}.\dfrac{e_0^2}{2a_0} = -13.6\dfrac{(Z-b)^2}{(n^*)^2}$, ta có

$2\varepsilon_{1s} = -9511.568eV$

$8e_{2s,2p} = -5998,212eV$

$8e_{3s,3p} = -\ 726.089eV$

$4e_{4s} = -\ 4.592eV$

Vậy $\varepsilon_{e\ tổng} = \ -16240.461\ eV$

Năng lượng ion hóa thứ nhất, tức năng lượng ứng với quá trình

$K^o - e \rightarrow K^+$ là $IE_1 = 4.592\ eV$.

Đề nghị bạn đọc nêu nhận xét về sự liên hệ của IE_1 này với năng lượng đã xét ở phần trên.

V.7. C, ta có kết quả sau

1s: $R_{1s} = c.e^{-5,7r}$

$\varepsilon_{1s} = -441,80$ eV

2s,2p: $R(r) \approx cre^{-1,625r}$

$\varepsilon = -35,90$ eV

Năng lượng của hệ các e trong C là –1027,20 eV.

V.11*. có ba trường hợp: AO trống ☐

Bị 1e chiếm [↑] hay [↓]

Bị 2e chiếm [↑↓] hay [↓↑]

V.12* Không trái, vì khi đề cập 1 e đã có nội dung là e đó ở trạng thái mô tả bởi hàm spin α hay β.

V.18* Có thể có 3 trường hợp:

Nguyên tử là Ne ; Cation là Na^+ ; Anion là F^-

V.20. B là đúng.

Chương VI

VI.6*. 1) Kí hiệu khối lượng mol nguyên tử của X là A. Vậy khối lượng mol nguyên tử của Y là (A + 8). Số mol của mỗi nguyên tố là

$$n_X = \frac{8,4}{A} \; ; \; n_Y = \frac{6,4}{A+8}$$

Có phương trình đại số: $$\frac{8,4}{A} - \frac{6,4}{A+8} = 0,15 \qquad (a)$$

Biến đổi (a) ta được $0,15A^2 - 0,80A - 67,20 = 0$ (b)

Giải (b), được: $A_1 = 24$; $A_2 = -18,67$

$A > 0 \rightarrow A = A_1 = 24 \rightarrow$ X: Mg

$A + 8 = 32 \rightarrow$ Y : S

2) $n_{Mg} = 0,35$ (mol) ; $n_S = 0,20$ (mol).

3) Lưu ý lời giải câu này phải xét một lượng chất dư.

Đáp số: MgS được tạo thành có 11,20g.

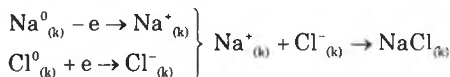
Mg dư có 3,6g.

VI.12. $1eV = 1.1,602.10^{-19}.\ 6,022.10^{23}\ J.mol^{-1}$

$1eV \approx 96,47\ kJ.mol^{-1}$

VI.13. D.

VI.17*. Theo định nghĩa ion hóa và ái lực electron, điều kiện để viết được các liên hệ đó, là trạng thái ***khí***, nghĩa là:



$$\left.\begin{array}{l} Na^0_{(k)} - e \rightarrow Na^+_{(k)} \\ Cl^0_{(k)} + e \rightarrow Cl^-_{(k)} \end{array}\right\} Na^+_{(k)} + Cl^-_{(k)} \rightarrow NaCl_{(k)}$$

VI.22*. B.

VI.23*. Ý kiến đó sai. Theo bảng VII.4 thì trị số χ của C

Trong C_2H_6 bằng 2,47

Trong C_2H_4 bằng 2,75

Trong C_2H_2 bằng 3,28.

VI.25.

LiH	kim loại – phi kim	ion
LiF	kim loại – phi kim	ion
CH	phi kim – phi kim	phân cực
NH	phi kim – phi kim	phân cực
OH	phi kim – phi kim	phân cực
NN	hai nguyên tử như nhau	không phân cực
RbBr	kim loại – phi kim	ion
SiH	phi kim – phi kim	phân cực
CaO	kim loại – phi kim	ion

Dựa vào $\Delta\chi$ ta thấy liên kết trong OH phân cực nhiều nhất.

Chương VII

VII.2. Hạt α là ${}_2He^4$; 2 đơn vị điện tích dương xuất hiện, kết quả nguyên tố mới có vị trí cách nguyên tố mẹ 2 ô về bên trái.

Hạt β là hạt e : kết quả nguyên tố mới có vị trí liền sau nguyên tố mẹ.

VII.3. a) $_{36}Kr^{80}$; b) và c) đều tạo ra $_{34}Se^{80}$.

VII.4. Z = 92.

VII.5. a) Z = 16 ; b) $_{-1}e^0$; c) $_2H^4$; d) Z = 8 ; e) Z = 10

f) Z = 13 ; g) $_{-1}e^0$; h) hạt α.

VII.7. Còn 10,0 μg.

VII.8. Từ $t = \dfrac{2,303}{k} lg\dfrac{m_0}{m} = 0,13$ năm^{-1} $\rightarrow t_{1/2} \approx 5,33$ năm.

VII.9. $k = \dfrac{0,693}{t_{1/2}} \approx 0,023$ năm^{-1}

$$t = \frac{2,303}{k} lg\frac{m_0}{m} = \frac{2,303}{0,023} lg\frac{100}{1} \approx 200,26 \text{ năm}$$

VII.10. Tìm $k \approx 0,59.10^9$ năm^{-1} $\rightarrow t_{1/2} \approx 175.10^9$ năm

VII.11. $t \approx 1,70.10^9$ năm.

VII.12. Vào khoảng 4900 năm.

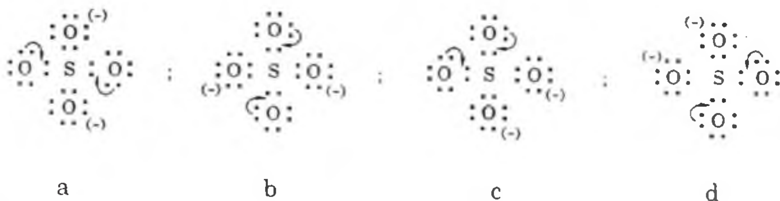
VII.13. $3,6.10^1$ năm.

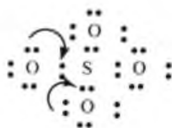
VII.14. $\Delta m = 8(1,00782 + 1,00866) - 15,99053 \approx 0,13699$

$\Delta E \approx \Delta mc^2 \approx 2,047.10^{-11}$Jun.

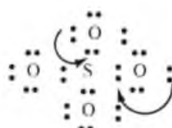
Vậy tính cho 1 nucleon là: $\delta E \approx 1,86.10^{-12}$Jun

Chương VIII





e



f

VIII.12*. SO_4^{2-} : có 6 cấu tạo cộng hưởng a, b, c, d, e,f như trên:

Bậc liên kết giữa S với O: $\frac{2+2+1+1}{6} = 1$

Điện tích trên mỗi nguyên tử oxi: $-\frac{2}{6} = -\frac{1}{3}$

Với PO_4^{3-} cũng xét tương tự như trên.

VIII.13*. Với C_6H_6 : có 5 cấu tạo cộng hưởng (2 cấu tạo Kêkulê, 3 cấu tạo Đioa ; trong đó 2 cấu tạo Kêlukê thuận lợi hơn do có sự bằng nhau về các độ dài liên kết).

a) Cấu tạo Kêkulê b) Cấu tạo Đioa c) Sự giải tỏa e

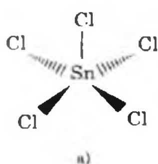
Thực nghiệm cho biết: C_6H_6 là hệ phẳng, các e–p tạo liên kết pi (π) giải tỏa trên toàn hệ (công thức c).

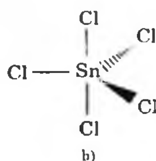
SO_4^{2-} : Tứ diện, điện tích giải tỏa trên các oxi (–0,33), không khu trú ở 2 nguyên tử như ở a, b, c, d trong VIII.12*.

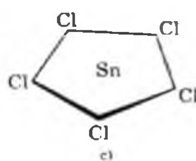
VIII.21*. Khi phân tử có dạng hình tháp hay bát diện (đều) mới có sự phân biệt liên kết trục và liên kết ngang.

Phân tử có hình lưỡng tháp tam giác như BrF_5 phải chỉ rõ liên kết trục và ngang vì độ dài liên kết của các liên kết đó khác nhau (xem giáo trình).

VIII.23*. Với $SnCl_5^-$:

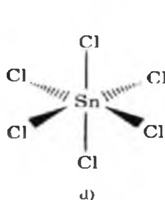


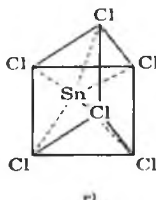


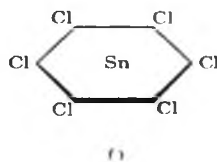


Theo VSEPR: cấu tạo b, lưỡng tháp tam giác.

Với $SnCl_6^-$







a) b) c)

Theo VSEPR: cấu tạo d, bát diện đều.

Chương IX

IX.11*. +) 1 liên kết σ duy nhất giữa hai nguyên tử gọi là liên kết đơn.

Ví dụ: trong C_2H_6 có 7 liên kết đơn trong đó có C – C.

+) Liên kết gồm 1 liên kết σ và 1 liên kết π giữa hai nguyên tử, được gọi là liên kết đôi.

Ví dụ: trong C_2H_4 có liên kết đôi $C \overset{\pi}{\underset{\sigma}{=}} C$

+) Liên kết gồm 1 liên kết σ và 2 liên kết π giữa hai nguyên tử, được gọi là liên kết ba.

Ví dụ: trong C_2H_2 có liên kết đôi C ≡ C

IX.12*. Từ bảng VIII.1 ta có số liệu về năng lượng liên kết theo $kJ.mol^{-1}$:

Liên kết đơn: C–C: 344

Liên kết đôi: C = C: 615

Liên kết ba: C ≡ C: 812

Từ đó cho thấy năng lượng liên kết σ: 344 ; liên kết π thứ nhất: 271 ; thứ hai: 197. Vậy có thể xếp thứ tự các liên kết trong C- C theo độ bền như sau:

liên kết σ > liên kết π_1 > liên kết π_2.

IX.13*. Để xét hình học phân tử ta có thể áp dụng thuyết (mô hình) VSEPR hoặc thuyết lai hóa.

Chẳng hạn thực nghiệm cho biết góc HNH trong NH_3 bằng 107^0.

- Theo VSEPR: NH_3 thuộc loại hợp chất AX_3E nên có hình tháp tam giác, vậy góc HNH bằng 107^0 là đúng.

- Theo thuyết lai hóa: Có thể coi N trong NH_3 lai hóa sp^3.

Do trong một AO–sp^3 có 1 đôi e riêng nên nó ảnh hưởng đến góc giữa các cặp trục AO–sp^3, dẫn tới làm giảm trị số góc từ $109^0 29'$ xuống 107^0.

IX.17*. +) Nêu rõ từng khái niệm.

+) Liên hệ: hóa trị là số nguyên dương ; được dùng để giải thích khả năng liên kết của các nguyên tử trong hợp chất cộng hóa trị.

Điện tích ion: số nguyên, dương hoặc âm. Có vai trò tương tự hóa trị nên được gọi là điện hóa trị.

Số oxi hóa (mức oxi hóa) là khái niệm giả định: được dùng để tìm phương trình phản ứng oxi hóa khử.

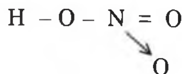
IX.18*. Kết quả:

a) S: 2 (H_2S) ; 4 (SO_2) ; 6 (SO_3, H_2SO_4)

b) Cl: 1 (HCl) ; 3 ($HClO_2$) ; 5 ($KClO_3$) ; 7 ($HClO_4$).

IX.19*. N có hóa trị cao nhất là 4 và N chỉ có **4** AO hóa trị (xem §6 chương IX).

Trong HNO_3 hay N_2O_5, N có hóa trị 4 vì nó tham gia 4 liên kết. Có thể nói trong HNO_3, N có số oxi hóa +5.



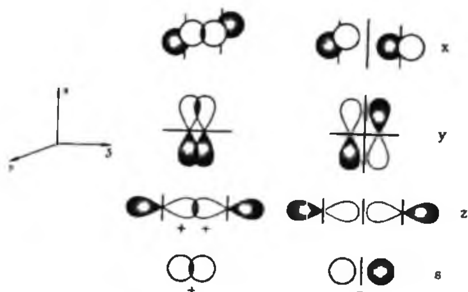
Chương X

X.6*. Xét kết quả tổ hợp AO thành các MO tương ứng (chú ý hệ tọa độ) ; chưa chú ý đến thứ tự năng lượng của MO.

Tổ hợp:

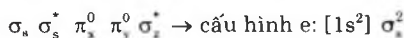
Vùng tô đậm • là vùng xen phủ các AO.

Đường kẻ đứng | hay – chỉ mặt nút của MO.



X11*. Hệ lượng tử (nguyên tử, ion, phân tử, gốc, ...) có e độc thân là hệ thuận từ ; hệ lượng tử không có e độc thân là hệ nghịch từ (xem chương III).

X.13*. a) AO–2s và $2p_z$ của Li tổ hợp với nhau và tổ hợp với AO–s của H tạo ra 3 MO: σ_s, σ_s^*, σ_z^*. Kết quả có các MO theo thứ tự năng lượng:


$\sigma_s\ \sigma_s^*\ \pi_x^0\ \pi_y^0\ \sigma_z^*$ → cấu hình e: $[1s^2]\ \sigma_s^2$

b) BF có 14 e đẳng e với N_2 ;

c) BN có 12 e đẳng e với C_2 ;

d) NO^+ đẳng e với N_2 ;

e) NO^- đẳng e với O_2.

X.15*. Nếu coi O trong H_2O lai hóa sp:

- 2AO–sp tổ hợp tuyến tính với tổ hợp (+) và (–) của 2 AO–1s của 2H tạo ra 4 MO-σ : σ_1, σ_2, σ_1^*, σ_2^*.

- 2 AO–p nguyên chất (p_x, p_y) chuyển thành 2 MO–π^0 ;

Do chưa giải thích được góc do thực nghiệm cho biết là $\widehat{HOH} = 104,5^0$, vậy nên giả thiết trong H_2O, O lai hóa sp^3.

X.16*. Kết quả như khi dùng giả thiết C lai hóa sp. Các tổ hợp (–) của 2 AO $2p_x$, $2p_y$ của 2O chuyển thành 2 MO–π^0.

X.24*. Vẫn dùng các kết quả về hàm sóng và năng lượng cho $C_3H_5^+$ và $C_3H_5^-$ như với gốc allyl $C_3H_5^{\bullet}$. Kết quả như sau:

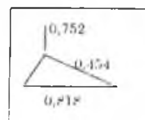
$C_3H_5^+$ có $Q_1 = Q_3 = +0,5$; $Q_2 = 0$

$C_3H_5^-$ có $Q_1 = Q_3 = -0,5$; $Q_2 = 0$

X.26*. 1) Đề nghị bạn đọc trình bày (chú ý lấy α làm chuẩn trên trục tung).

2) Kết quả tính:

	C_1	C_2	C_3	C_4
q_i	1,478	0,882	0,820	0,820
Q_i	–0,478	0,118	0,180	0.180



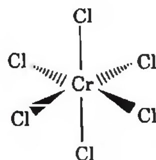
3) Bậc liên kết được chỉ ra ở hình bên

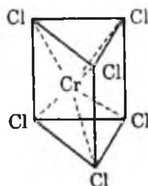
Từ đó tính được F_i:

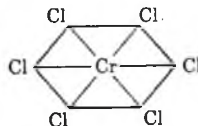
$F_1 = 0,98$; $F_2 = 0,072$; $F_3 = F_4 = 0,46$.

Chương XI

XI.14*.



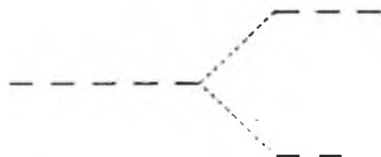




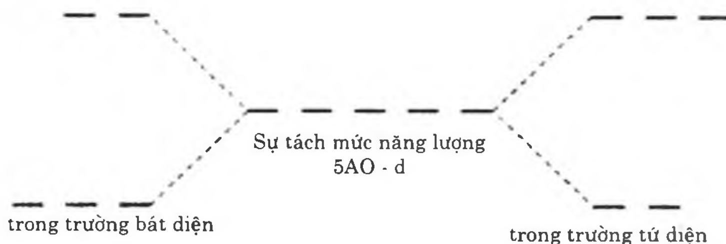
① ② ③

Trong đó ① là thích hợp hơn cả (xem lại bài tập VIII.23).

XI.19*. Bốn phối tử định hướng không gian tạo thành 4 đỉnh của tứ diện đều. Các AO nào không định hướng theo các trục tọa độ mà ưu tiên trong mặt phẳng thì sẽ chịu ảnh hưởng nhiều hơn của các phối tử đó. Vậy 5 AO-d sẽ tách mức năng lượng như sau:



Vậy, so với kết quả trong sự tách do trường bát diện tạo ra, ở đây có sự phân bố ngược lại số AO ở mức năng lượng thấp và cao. Ta có thể minh họa liên hệ đó như sau:



Chương XII

XII.10*. Vẽ hình, ta có $\frac{1}{8} \cdot 8 + \frac{1}{2} \cdot 2 = 2$.

XII.11*. Hãy nêu định nghĩa.

Đáp số P = 0,68.

XII.12*. Từ hình vẽ, tính được độ dài mỗi cạnh của ô mạng cơ sở là $a = \frac{4r}{\sqrt{3}}$

Từ công thức $d = \frac{nM}{N_A \cdot N_0}$ tính được $d \approx 3.23.10^6$ $kg.m^{-3}$.